

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

AMANDA ROMAN GUEDES

**DETERMINAÇÃO E ANÁLISE DE PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DO
MELAÇO DE SOJA**

CURITIBA

2015

AMANDA ROMAN GUEDES

DETERMINAÇÃO E ANÁLISE DE PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DO MELAÇO
DE SOJA

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos, no curso de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza

Co-orientador: Prof. Dr. Éverton Fernando Zanoelo

CURITIBA

2015

G924d

Guedes, Amanda Roman
Determinação e análise de propriedades termofísicas do melaço de soja/
Amanda Roman Guedes. – Curitiba, 2015.
87 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia,
Programa de Pós-graduação em Engenharia de alimentos, 2015.

Orientador: Marcos Lúcio Corazza – Co-orientador: Éverton Fernando
Zanoelo.

Bibliografia: p. 77-87.

1. Soja - Melaço. 2. Ebulição. 3. Densidade. 4. Calor específico. 5.
Evaporação. I. Universidade Federal do Paraná. II. Corazza, Marcos Lúcio. III.
Zanoelo, Éverton Fernando. IV. Título.


CDD: 664.118


AMANDA ROMAN GUEDES


**DETERMINAÇÃO E ANÁLISE DE PROPRIEDADES
TERMOFÍSICAS DO MELAÇO DE SOJA**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, da Universidade Federal do Paraná, pela Comissão formada pelos professores:

Orientador:


Prof. Dr. ÉVERTON FERNAND ZANOELO
Setor de Tecnologia, UFPR


Prof^a. Dr^a. CRISTINA BENINCÁ
Escola de Química e Alimentos, FURG


Prof^a. Dr^a. MARIA LUCIA MASSON
Setor de Tecnologia, UFPR

Curitiba, 13 de fevereiro de 2015.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela proteção e vida.

Ao meu orientador Professor Dr. Marcos Lúcio Corazza pela competência, disponibilidade e acompanhamento assíduo durante a realização da pesquisa.

Ao meu co-orientador Professor Dr. Éverton Fernando Zanoelo por todo conhecimento partilhado e pela generosidade em contribuir ao longo deste trabalho com discussões, críticas e sugestões que ajudaram em sua finalização.

A todos professores do PPGEAL que não mediram esforços na disseminação de conhecimentos.

Ao Professor Dr. Fernando Augusto Pedersen Voll pela disponibilidade e paciência ao ser meu mentor na prática de docência, além de colaborar com idéias para este trabalho.

Ao secretário do PPGEAL Paulo Krainski por zelar de nossos assuntos acadêmicos.

Ao Professor Dr. Charles Haminiuk que, primeiramente, me apresentou ao mundo da pesquisa e encorajou a fazer a matrícula nesse Programa.

Aos meus amigos e colegas do PPGEAL, principalmente Ana Maria Finco, Ana Paula Stafussa, Carolina Borges, Elaine Kaspchak, Emanuele Hernandez, Daniela Sampaio, Fabiane Bach, Fernanda Fiorda, Fernando Villaverde, Heron Faggion, Marcelo Bellettini, Paloma Cabral, Ronald Pacheco e Thaisa Volpe, pelo companheirismo, incentivo e colaboração na realização deste trabalho.

Aos colegas de laboratório do PPGEQ Alessandra Hoerning, Alexis Escorsim, Aline Lima, Fabiane Hamerski, Ivan Barros e Luís Ricardo Kanda, que empenharam-se em contribuir e ajudar ao longo da pesquisa.

Ao Augusto Hofmann, Eduardo Godoy e toda equipe da indústria IMCOPA que tornaram possível a realização deste trabalho.

A Professora Dra. Patrícia Raquel da Silva Sottoriva pela colaboração e apoio.

A minhas amigas, amigos e Maurício Sottoriva pelo suporte, compreensão nas angústias e o afastamento em muitos momentos.

A Capes pela disponibilização da bolsa de estudos.

Por último, mas não menos especial, à minha família por absolutamente tudo: afeto, apoio, paciência, compreensão, incentivo e por permanecer comigo.

RESUMO

O melaço de soja é um subproduto do processamento de farinha desengordurada de soja para produção de concentrado protéico de soja (CPS). A concentração das proteínas ocorre por extração dos carboidratos solúveis com uma mistura álcool-água, o que gera após centrifugação e remoção de álcool uma torta rica em proteína (CPS) e uma solução aquosa essencialmente composta por carboidratos solúveis (melaço de soja). O melaço concentrado por evaporação é empregado como matéria-prima para ração animal, como combustível de caldeira industrial, para produção de isoflavonas e como substrato em processos fermentativos, principalmente para produção de álcoois. Apesar do grande volume de geração deste resíduo e de suas crescentes aplicações comerciais, suas propriedades termofísicas de importância para dimensionamento, simulação e otimização das operações de transformação deste subproduto não são disponíveis na literatura. Neste contexto, o presente trabalho visou determinar experimentalmente a elevação do ponto de ebulição (EPE), o calor específico e a densidade de soluções aquosas de melaço. EPEs de até 8,2 °C foram registrados com um ebulliômetro operando de 7,6 a 86,9 kPa com soluções de melaço envolvendo frações mássica de sólidos totais de 0,3 a 0,6. No caso do calor específico, valores da ordem de 3394 a 3948 J kg⁻¹ °C⁻¹ a temperatura ambiente foram obtidos através do método da mistura em calorímetro quase adiabático para soluções de melaço com teores de sólidos totais variando de 0,1 a 0,4. Em uma faixa análoga de concentração de sólidos, densidades de aproximadamente 995 a 1104 kg m⁻³ foram medidas com o método do tubo em U oscilante em temperaturas entre 40 e 60 °C. Modelos empíricos consistentes com as medidas experimentais foram propostos para estimativa das propriedades investigadas em toda a faixa de frações mássicas de sólidos totais possível, isto é, entre a que caracteriza o melaço puro e submetido a diluições infinitas. Ensaio de concentração de melaço por evaporação foram conduzidos a pressão atmosférica e sob vácuo (32,5 kPa), e um modelo baseado em equações fundamentais de conservação de calor e massa foi sugerido para reproduzir os dados transientes de concentração de melaço determinados por método gravimétrico.

Palavras-chave: melaço de soja, elevação do ponto de ebulição, densidade, calor específico e evaporação.

ABSTRACT

The soy molasses is a byproduct from the defatted soy flour process in order to produce the soy protein concentrate (SPC). The concentration of protein occurs by extracting the solubles carbohydrates with an alcohol-water mixture, which generates after centrifugation and the alcohol removal a rich protein pie (SPC) and an aqueous solution consisting essentially by water soluble carbohydrates (soy molasses). The molasses concentrated by evaporation is used as a raw material for animal feed, as an industrial boiler fuel, for the production of isoflavones and as a substrate in fermentation processes, especially for producing alcohols. Despite of the large volume of generation of this waste and its growing commercial applications, their thermophysical properties of importance to design, simulate and optimize processing operations of this by-product are not available in the literature. In this context, this research intended to experimentally determine the boiling point elevation (BPE), the specific heat and density of aqueous solutions of molasses. BPEs up to 8.2 °C were recorded with an ebulliometer operated at a pressure range from 7.6 to 86.9 kPa involving molasses with mass fractions between 0.3 and 0.6. In the case of specific heat, the experiments based on the method of mixture were always carried in an almost adiabatic calorimeter. Specific heats close to 3394 to 3948 J kg⁻¹ °C⁻¹ were determined at room temperature for molasses with total solids from 0.1 to 0.4. In a similar concentration range of solids, density of about 995-1104 kg m⁻³ were obtained by the oscillating U-tube method at temperatures between 40 and 60 °C. Empirical models whose results were consistent with the experimental measurements were proposed to estimate the properties investigated in the full range of mass fractions of total solids (i.e.; between those found when considering pure molasses and infinite dilutions). Experiments for molasses concentration were also performed by evaporation at atmospheric pressure and under vacuum (32.5 kPa). A model based on heat and mass conservation equations was suggested to reproduce the transient data of molasses concentration determined by gravimetry.

Keywords: soy molasses, boiling point elevation, density, specific heat and evaporation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Etapas descritivas da produção do melaço de soja.....	24
Figura 2.2. Diagramas de Dühring para soluções de hidróxido de sódio (BLACKADDER & NEDDERMAN, 1982; RODRIGUES, 2010).	31
Figura 3.1. Curva de calibração do termistor. Símbolos: medidas experimentais de temperatura; Linha sólida: Equação (3.1); T_i : temperatura do termistor; T : temperatura real (do termômetro de referência).	39
Figura 3.2. Curva de calibração do transdutor de pressão. Símbolos: Pressão real estimada com a equação de Antoine a partir de temperaturas de ebulição da água pura em função de pressões medidas com o transdutor; Linha sólida: Equação (3.3); P_i : pressão indicada pelo transdutor; P : pressão real.	40
Figura 3.3. Ebuliômetro utilizado para determinação da elevação do ponto de ebulição.	42
Figura 3.4. Esquema de evaporador de simples efeito.....	52
Figura 4.1. Comparação entre fração mássica de sólidos totais no melaço utilizado neste trabalho (barras escuras) e em outras investigações (barras claras).	55
Figura 4.2. Temperatura de ebulição de álcool etílico experimental (símbolos) e calculada com equação de Antoine (linha sólida).	57
Figura 4.3. Temperatura de ebulição de acetona experimental (símbolos) e calculada com equação de Antoine (linha sólida).	57
Figura 4.4. Comparação entre temperatura de ebulição de soluções de sacarose experimental (símbolos) e da literatura (linhas). Linha com traços curtos: KERN (1980); linha sólida: OLIVEIRA <i>et al.</i> (2008); linha com traços longos: RODRIGUESA <i>et al.</i> (2010).	59
Figura 4.5. Temperatura de ebulição de soluções aquosas de melaço de soja a diferentes pressões em função de frações mássicas de sólidos totais. Símbolos: valores experimentais; linhas sólidas: calculados com a Equação (3.13) com parâmetros definidos na Tabela 4.2.	60
Figura 4.6. Temperatura de ebulição de soluções aquosas de melaço de soja a diferentes pressões em função de frações mássicas de sólidos totais. Símbolos: valores experimentais; linhas sólidas: calculados com a Equação (3.13) com parâmetros definidos na Tabela 4.2.	61

Figura 4.7. Comparação entre valores experimentais (símbolos) e calculados (linha sólida) (Equação 3.14) de temperatura de ebulição de melaço de soja em função de frações mássicas de sólidos totais, a pressões entre 53,5 e 86,9 kPa.....	62
Figura 4.8. Comparação entre valores experimentais (símbolos) e calculados (linha sólida) (Equação 3.14) de temperatura de ebulição de melaço de soja em função de frações mássicas de sólidos totais, a pressões entre 7,6 e 33,2 kPa.....	62
Figura 4.9. Capacidade calorífica do calorímetro utilizado nos experimentos de troca térmica para determinação do calor específico do melaço. Barras: valores de C_c dos ensaios individuais; linhas tracejadas: $81,8 \pm 9,3 \text{ J } ^\circ\text{C}^{-1}$	63
Figura 4.10. Calor específico do melaço determinado experimentalmente (símbolos com barras de erro) e estimados com a Equação (3.17) (linha sólida).....	64
Figura 4.11. Densidade de soluções de melaço de soja em função da temperatura para diferentes frações mássicas de sólidos totais. Símbolos: resultados experimentais; linhas sólidas: resultados obtidos com a Equação (3.25) com $b_1=1432,03$, $b_2=-3,39$ e $b_3=1,95 \times 10^{-2}$	65
Figura 4.12. Dependência da densidade da mistura de matéria livre de água no melaço (sólidos totais) com a temperatura.	66
Figura 4.13. Variação experimental (símbolos) e calculada (linha sólida) da fração mássica de sólidos totais no melaço nas condições pseudo-estacionárias do ensaio 1 de evaporação.....	68
Figura 4.14. Variação experimental (símbolos) e calculada (linha sólida) da massa de melaço ao interno do balão nas condições pseudo-estacionárias do ensaio 1 de evaporação.....	69
Figura 4.15. Variação experimental (símbolos) e calculada (linha sólida) do nível de melaço ao interno do balão nas condições pseudo-estacionárias do ensaio 1 de evaporação.....	70
Figura 4.16. Temperatura de ebulição experimental (símbolos) e calculada (linha sólida) do melaço nas condições pseudo-estacionárias do ensaio 1 de evaporação.	70
Figura 4.17. Variação experimental (símbolos) e calculada (linha sólida) da fração mássica de sólidos totais no melaço nas condições pseudo-estacionárias do ensaio 2 de evaporação.....	71

Figura 4.18. Variação experimental (símbolos) e calculada (linha sólida) da massa de melaço ao interno do balão nas condições pseudo-estacionárias do ensaio 2 de evaporação.....	71
Figura 4.19. Variação experimental (símbolos) e calculada (linha sólida) do nível de melaço ao interno do balão nas condições pseudo-estacionárias do ensaio 2 de evaporação.....	72
Figura 4.20. Temperatura de ebulição experimental (símbolos) e calculada (linha sólida) do melaço nas condições pseudo-estacionárias do ensaio 2 de evaporação.	72
Figura 4.21. Coeficiente global de troca térmica determinado com a Equação (4.5) (símbolos com barra de erros) e ajustado (linha sólida) para as condições do ensaio 1.....	74
Figura 4.22. Coeficiente global de troca térmica determinado com a Equação (4.5) (símbolos com barra de erros) e ajustado (linha sólida) para as condições do ensaio 2.....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Variação do calor específico em função da temperatura dos principais componentes dos alimentos (OLIVEIRA, 2009).	36
Tabela 3.1. Coeficientes da equação de Antoine para os solventes puros considerados nesta investigação (REID <i>et al.</i> , 1977).	43
Tabela 4.1. Composição em termos de fração mássica dos constituintes das amostras de melaço de soja provenientes da indústria.	54
Tabela 4.2. Coeficientes dos modelos para estimativa da temperatura de ebulição do melaço de soja.....	61
Tabela 4.3. Condições de operação para os experimentos de concentração de melaço em evaporador esférico de simples efeito com volume interno igual a 125 mL (raio igual a 0,031 m).....	67

LISTA DE SIGLAS

CNA	Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil
CONAB	Companhia Nacional de Abastecimento
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
EPE	Elevação do ponto de ebulição
IAL	Instituto Adolfo Lutz
USDA	Departamento de Agricultura dos Estados Unidos

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área de troca térmica (m^2);
A	Conjunto de valores encontrado pela Equação (4.1);
α_{1a} e α_{1b}	Parâmetros ajustáveis da Equação (3.12);
α_1 , α_2 e α_3	Constantes da Equação de Antoine definida na Equação (3.2);
b_0 , b_1 , b_2 , b_3 e b_4	Coeficientes ajustáveis;
Bx	Graus Brix ($^\circ$);
B	Razão da solução recirculada;
β_1 , β_2 , β_3 , β_4	Parâmetros ajustáveis da Equação (3.13);
c_1 e c_2	Parâmetros dependentes da viscosidade da amostra encontrados por calibração;
C_c	Constante do calorímetro ($\text{J } ^\circ\text{C}^{-1}$);
c_i	Calor específico individual de cada componente de um produto ($\text{J kg}^{-1} ^\circ\text{C}^{-1}$);
C_p	Calor específico ($\text{J kg}^{-1} ^\circ\text{C}^{-1}$);
C_{pa}	Calor específico da água ($\text{J kg}^{-1} ^\circ\text{C}^{-1}$);
C_{pm}	Calor específico das soluções de melaço ($\text{J kg}^{-1} ^\circ\text{C}^{-1}$);
C_{ps}	Parâmetro ajustável da Equação (3.16);
F	Frequência de vibração do tubo cheio;
F	Vazão de descarga de solução concentrada (kg s^{-1});
$F\beta$	Vazão mássica de reciclo da solução concentrada (kg s^{-1});
F_i	Vazão das correntes de alimentação (kg s^{-1});
f_{ref}	Frequência característica de vibração do tubo vazio;
F_v	Vazão de evaporado do sistema (kg s^{-1});
H	Altura (m);
H	Entalpia (J kg^{-1});
H_i	Entalpia da solução na entrada do condensador (J kg^{-1});
H_v	Entalpia da solução evaporado do sistema (J kg^{-1});
ΔH_v	Calor latente de vaporização da água (J kg^{-1});
I	Corrente elétrica (A);
m_a	Massa de água (kg);
M_A	Massa do picnômetro cheio de amostra (kg);
m_{aq}	Massa da água quente (kg);

m_{H_2O}	Massa do picnômetro cheio de água (kg);
m_m	Massa do melaço (kg);
m_s	Massa de matéria livre de água contida no melaço (kg);
m_V	Massa do picnômetro vazio (kg);
Ω	Resistência elétrica (ohm)
P	Pressão real (kPa);
P^{sat}	Pressão de vapor (kPa);
P_t	Pressão indicada pelo transdutor (kPa);
P_1	Pressão encontrada na literatura utilizada na Equação (4.3) (kPa);
P_2	Pressão adotada para gerar dados experimentais neste trabalho (kPa);
ρ	Densidade ou massa específica (kg m ⁻³);
ρ_a	Densidade da água (kg m ⁻³);
ρ_m	Densidade do melaço (kg m ⁻³);
ρ_s	Parâmetro ajustável da Equação (3.23);
R	Raio (m);
R^2	Coeficiente de determinação;
T	Tempo (s);
T	Temperatura (°C);
T_A	Temperatura de ebulição do solvente puro (°C);
T_{aq}	Temperatura da água quente (°C);
T_e	Temperatura de equilíbrio da mistura (°C);
T_m	Temperatura de ebulição da solução de melaço (°C);
T_{ma}	Temperatura da manta de aquecimento (°C);
T_t	Temperatura do termistor (°C);
T_∞	Temperatura ambiente (°C);
ΔT	Diferença de temperatura (°C);
V	Volume (m ³);
V_a	Volume de água (m ³);
V_o	Voltagem (volts);
V_s	Volume de matéria livre de água contida no melaço (m ³);
U	Coeficiente global de troca térmica (J s ⁻¹ m ⁻² °C ⁻¹);
x_a	Fração mássica de água;

x_c	Fração mássica de carboidratos solúveis;
x_{ci}	Fração mássica de carboidratos solúveis do melaço de soja (0,364);
x_i	Fração mássica de cada componente de um produto;
x_s	Fração mássica de sólidos totais;
x_{si}	Fração mássica de sólidos totais de melaço utilizada na diluição;

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1. A SOJA.....	17
2.2. PROCESSAMENTO DA SOJA.....	19
2.2.1. Preparação do Grão	19
2.2.2. Extração do Óleo	20
2.2.3. Refino do Óleo.....	20
2.3. PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE MELAÇO DE SOJA	22
2.4. DEFINIÇÃO E IMPORTÂNCIA DAS PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE INTERESSE DO MELAÇO DE SOJA.....	25
2.5. MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE INTERESSE	30
2.6. MODELOS PARA CÁLCULO DAS PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE INTERESSE	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1. EXPERIMENTOS	38
3.1.1. Caracterização do melaço	38
3.1.2. Calibração de sensores	38
3.1.3. Cálculos de diluição	41
3.1.4. Determinação da EPE do melaço.....	42
3.1.5. Determinação do calor específico do melaço	44
3.1.6. Determinação da densidade do melaço	45
3.1.7. Ensaios de evaporação	46
3.2. MODELAGEM	47
3.2.1. Modelos para estimativa de EPE	47
3.2.2. Modelo para cálculo de calor específico do melaço de soja	49
3.2.3. Modelo para cálculo de densidade do melaço de soja	50
3.2.4. Modelo transiente para simulação da operação de concentração de melaço por evaporação em evaporador de simples efeito	51
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
4.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO MELAÇO DE SOJA PROVENIENTE DA INDÚSTRIA	54

4.2. TEMPERATURA DE EBULIÇÃO DE SOLVENTES PUROS, DE SOLUÇÕES DE SACAROSE E DE MELAÇO DE SOJA	56
4.3. CALOR ESPECÍFICO DO MELAÇO DE SOJA	63
4.4. DENSIDADE MELAÇO DE SOJA	65
4.5. CONCENTRAÇÃO DE MELAÇO DE SOJA POR EVAPORAÇÃO EM EVAPORADOR BATELADA DE SIMPLES EFEITO	66
CONCLUSÕES.....	75
REFERÊNCIAS	77

1. INTRODUÇÃO

Entre as principais culturas produtoras de grãos a sojicultura tem se desenvolvido amplamente em vários países durante os últimos anos. Atualmente, o Brasil é o segundo maior produtor de soja do mundo, mas com a demanda maximizada desse grão, pode se tornar o maior produtor. O Brasil também ocupa outros postos importantes nesse quesito, como o maior exportador mundial de soja (CONAB, 2015).

A cadeia produtiva da soja (plantação, produção e comercialização) é considerada atividade econômica motriz de importantes regiões brasileiras e uma das responsáveis pelo crescimento da economia do país. A soja apresenta grande interesse devido à sua utilização em várias indústrias, e cada vez mais surgem estudos e desenvolvimento de produtos onde a soja ou seus derivados podem ser empregados, com conseqüente agregação de valor.

Assim como em toda indústria, o processamento de soja também gera resíduos. A maioria desses resíduos podem ser aproveitados em outros processos e/ou aplicações, como é o caso do melaço de soja. Este subproduto agroindustrial é gerado quando é feita a concentração de proteínas no farelo de soja. Na literatura são encontrados vários usos para esse resíduo, como matéria-prima para ração animal, como substrato em processos fermentativos ou como combustível de caldeira industrial.

Sendo o melaço de soja um subproduto que pode ter valor para as indústrias alimentícias, farmacêuticas e químicas, é necessário investir em equipamentos para otimizar os parâmetros de qualidade, principalmente se o intuito é reduzir custos e maximizar a produção desse subproduto. As propriedades termofísicas do melaço de soja, assim como para qualquer outro componente, são fundamentais para os cálculos de dimensionamento, simulação e otimização de plantas e equipamentos industriais envolvidos no processamento e na aplicação deste subproduto. Dados coletados de maneira equivocada ou modelos imprecisos são responsáveis pelo projeto e desenvolvimento ineficiente do processo, o que pode gerar prejuízos para a indústria. Portanto, a obtenção de dados experimentais e o desenvolvimento de modelos matemáticos que representem adequadamente as propriedades termofísicas do melaço de soja representam uma etapa importante no desenvolvimento de novos processos e otimização de processos existentes.

Neste contexto, este trabalho teve como objetivo a obtenção de propriedades termofísicas do melaço de soja e a representação das mesmas em função de variáveis de processos (umidade, temperatura) através de modelos convencionais reportados na literatura. Em particular, as propriedades de interesse nesta investigação foram a temperatura de ebulição, densidade e calor específico do melaço de soja em diferentes concentrações de açúcares totais. O efeito da pressão sobre a elevação do ponto de ebulição do melaço também foi considerado.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma breve revisão da literatura sobre a soja e sua importância sócio-econômica para o país, relatando números de produção e exportação mundial e do Brasil. Também é reportada uma descrição do processamento da soja, com ênfase em processos de interesse da engenharia, e do processo do melaço de soja utilizado como amostra nessa pesquisa.

Ainda é descrito a definição e importância das propriedades termofísicas de interesse do presente trabalho, bem como métodos para a determinação e modelos da literatura utilizados em cálculos dessas propriedades.

2.1. A SOJA

A soja (*Glycine Max L.*) pertence à classe das dicotiledôneas e família leguminosa. É um grão com composição química única, rico em proteína e em óleo, com aproximadamente 40 % de proteína, 35 % de carboidratos, 20 % de óleo e 5 % de cinzas (em base seca). É uma oleaginosa que possui, também, fácil adaptação a climas diversos. Desse modo, torna-se um produto com forte demanda, implicando na valorização de sua produção mundial e por consequência o título de produto com maior importância agrícola no mundo (HOFMANN, 2012).

A produção mundial de soja para safra 2013/2014 foi estimada em um número recorde de 284,0 milhões de toneladas e, a produção do Brasil em 86,5 milhões de toneladas. O Brasil é o segundo colocado no ranking de produção de soja em grãos, perdendo apenas para os Estados Unidos, segundo dados obtidos do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos - USDA (2014) e da Companhia Nacional de Abastecimento - CONAB (2014).

Ainda de acordo com a CONAB (2015), o Brasil é o maior exportador deste grão e, no ano de 2014, exportou aproximadamente 45,7 milhões de toneladas, gerando um valor recorde de exportação (por ser 7 % superior ao exportado no ano de 2013) e um alto valor de arrecadação em torno de 23,27 bilhões de dólares. Para 2015, é esperado ainda um aumento na exportação (próximo a 49,6 milhões de toneladas), já que há uma grande demanda interna dos Estados Unidos, principalmente pelo farelo de soja, além da forte importação chinesa.

A cultura da soja tem grande importância sócio-econômica, em especial no Brasil, onde o valor bruto da produção do ano de 2014 foi estimada em 96,3 bilhões de reais, aumento de 10,1 % em relação ao ano de 2013 (CONFEDERAÇÃO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA DO BRASIL – CNA, 2014). Nesse sentido, é analisado o fato de que muitos recursos são gerados para o país de forma direta e indiretamente, seja no campo (desde a preparação do solo, plantação, colheita até o transporte), no setor bancário (que abrange seguro rural, empréstimos, financiamentos, etc), nas indústrias (basicamente nas áreas de armazenamento, produção e distribuição dos produtos), no comércio interno e externo, como também, nas áreas de pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias para esta cultura (exemplos: máquinas e implementos agrícolas mais potentes, mudas e sementes geneticamente modificadas, produção sustentável com uso racional de recursos ambientais e impactos pré-estabelecidos, entre outros).

O uso diversificado dessa leguminosa explica o motivo de sua crescente procura e produção. A soja e seus subprodutos podem ser utilizados como matéria-prima em diferentes setores nas indústrias de cosméticos, de plásticos, veterinária, farmacêutica, química e vernizes tintas. Pode ser utilizada ainda como adubo, na fabricação de fibra, revestimento, papel e emulsão de água para tintas, formulador de espumas, entre outros. Para a indústria de alimentos, este produto possui ampla funcionalidade. Pode ser encontrada na composição de produtos embutidos, papinha para crianças, temperos prontos, cereais, pães, biscoitos, massas, alimentos dietéticos, chocolates, mistura para bebidas, bebidas prontas (suco e leite de soja). Produtos feitos com base de soja também são substitutos na alimentação de pessoa com intolerância a lactose. Além disso, o farelo da soja é usado como suplemento rico em proteínas na produção de ração animal para criação de gado, suínos, aves, peixes, animais domésticos e substituto de leite para bezerros. Do óleo extraído do grão são produzidos óleos para saladas e de fritura, maionese e margarinas. E a lecitina (obtida pelo processo de obtenção do óleo refinado de soja) é um agente estabilizador, agente umectante e poderoso agente emulsificante usado em sorvetes, barras de cereais, produtos congelados e salsichas (MISSÃO, 2006).

Portanto, o sucesso da cultura da soja é obtido por sua ampla utilização pelas indústrias de diversos setores, o alto nível de aceitação pela população, seus efeitos benéficos à saúde, a adaptação em solos e climas diversos, tornando-se um importante responsável pelo crescimento econômico e agrícola do país.

2.2. PROCESSAMENTO DA SOJA

O processamento da soja até a obtenção do óleo possui etapas principais (preparação do grão, extração do óleo e refinação do óleo) e sub-etapas. O resíduo gerado nas sub-etapas é reaproveitado para comercialização ou, em alguns casos, utilização na própria indústria. A seguir são descritas as etapas de uma planta convencional de processamento de soja.

2.2.1. Preparação do Grão

A soja descarregada passa por um processo de pré-limpeza que consiste na retirada da sujidade “grossa” (pedaços de madeira, pedras, cascos) através de peneiras. A limpeza pode influenciar na qualidade da matéria-prima e, conseqüentemente, do produto final já que impurezas e matérias estranhas podem acelerar o deterioramento dos grãos, além de proteger o equipamento industrial (HOFMANN, 2012).

Os grãos são levados para um secador com objetivo de diminuir a umidade para 10 % (b.u.), depois passam novamente por peneiras para separação das cascas que foram descoladas dos grãos e, após, a soja é armazenada até a sua utilização (PIVATTO, 2013).

A quebra de grãos é um processo mecânico realizado por dois pares de rolos estriados e rotativos, auxiliando nas etapas posteriores e, principalmente, na separação das cascas (LOPES, 2008).

Após a quebra do grão, a casca é liberada sendo necessário fazer a separação do material. O grão quebrado e a casca passam por colunas de aspiração e por diferença de densidade há a separação entre a casca e o grão quebrado.

Baseado em Hofmann (2012), a etapa de condicionamento dos grãos é realizada através da injeção de vapor direto, sendo possível aumentar umidade e temperatura dos grãos quebrados, obtendo-se um produto com boa plasticidade para a etapa da laminação, além de diminuir a afinidade do óleo com as partículas sólidas da semente e a viscosidade do óleo e sua tensão superficial.

O grão condicionado é encaminhado para laminação em rolos de aço que possuem aberturas ajustáveis de, geralmente, 0,2 a 0,5 m de diâmetro e comprimento entre 1 e 4 m, sendo a espessura do grão laminado entre 0,2 a 0,5 mm. Esse processo auxilia a extração de óleo dos grãos, pois causa o rompimento das células e, assim, aumenta a penetração do solvente no sólido (MANDARINO & ROESSING, 2001).

A expansão da massa é a última etapa da preparação dos grãos, onde as propriedades da massa são modificadas através da compressão a pressões superiores à do ponto de ebulição da água pela injeção direta de vapor, auxiliando o processo de extração por meio do aumento da densidade e porosidade (LOPES, 2008).

2.2.2. Extração do Óleo

O óleo é obtido pela extração com solvente químico orgânico hexano por meio da percolação do solvente através do leito de sólidos, ou seja, o solvente é jorrado sobre o leito composto de lâminas de soja que se deslocam horizontalmente no extrator, em contracorrente com o hexano. Dessa forma, o óleo presente na soja é solubilizado e arrastado para fora do material sólido. Nessa etapa resultam dois subprodutos: a torta de sólidos (mistura de farelo de soja, hexano, água e óleo residual) e a micela que é a mistura líquida de óleo com hexano na concentração de aproximadamente 32 % em massa de óleo. Após a extração, é necessária a recuperação do solvente, portanto, a torta de sólidos segue para dessolventização e a micela para a destilação (TOMAZIN JUNIOR, 2008; MANDARINO & ROESSING, 2001).

A etapa de dessolventização visa separar a maior parte de hexano que ficou retido na torta de sólidos e a etapa seguinte de tostagem é fundamental para evaporar o hexano residual que não foi evaporada na etapa de dessolventização. O material passa por um equipamento chamado dessolventizador, onde pratos com injeção de vapor direto e vapor indireto aquecem a torta e evaporam o solvente da massa (OTTO, 2009).

A destilação da micela é um conjunto de operações que visa a separação do solvente do óleo com o aquecimento da mistura sob vácuo, de modo que o hexano puro é evaporado e recuperado em forma de vapor. Por fim, o hexano evaporado

segue para um condensador, transformando-se em líquido para reaproveitamento no processo de extração (TOMAZIN JUNIOR, 2008)

2.2.3. Refino do Óleo

O óleo bruto é enviado para a refinação com o objetivo de remover substâncias indesejáveis que podem afetar o sabor, odor e cor do óleo. As principais etapas da refinação são degomagem, neutralização, clarificação e desodorização.

Em acordo com Oliveira (2001), a etapa da degomagem tem a finalidade de remover os fosfatídeos do óleo bruto, dentre eles a lecitina, que é comercializada pela indústria. Para isso, é feita injeção de água quente no óleo bruto. As gomas obtidas são secas sob vácuo e assim, a lecitina é recuperada.

Na etapa seguinte, chamada de neutralização, é feita a remoção de fosfatídeos residuais (não hidratáveis) e corantes (clorofila, carotenóides) pela adição de uma solução aquosa de álcalis sob agitação constante a temperatura de aproximadamente 80 °C. Depois de 10 a 20 minutos, o óleo neutralizado é centrifugado e separado em óleo que é enviado a clarificação e borra (matéria-prima para sabão) enviada ao depósito (ALVES, 2013).

A clarificação é a etapa onde o óleo atinge sua cor quase incolor, isso é possível através da adsorção dos pigmentos com terras clarificantes. O óleo neutro é enviado para secagem a vácuo em temperaturas entre 80 e 90 °C por aproximadamente 30 minutos, logo a solução de terra clarificante é adicionada e o processo continua por mais 10 minutos em meio com agitação na temperatura de 110 °C. Finalmente, o óleo clarificado é filtrado pelo filtro de placas e novamente por um filtro de pano, obtendo-se um resíduo destinado (LOPES, 2008).

Por fim, o óleo é encaminhado para a fase de desodorização com o objetivo de remover sabores e odores indesejáveis causados por peróxidos, ácidos graxos livres, entre outros. Primeiramente o óleo é aquecido e enviado a coluna destiladora para remoção de componentes como o tocoferol que é outro produto comercializado pela empresa, utilizado principalmente nas áreas farmacêuticas e cosméticas (FERNANDES JÚNIOR, 2009).

O óleo é resfriado em trocador de placas, em seguida, é adicionado conservante e nitrogênio (N₂) e enviado ao tanque de estocagem para posterior comercialização.

O farelo considerado um subproduto da extração do óleo pode ser reutilizado pela empresa, após aplicação de tecnologias, em forma de melaço de soja, álcool de soja e farelo concentrado protéico. O melaço de soja é utilizado para geração de energia como combustível para geração de vapor, o álcool de soja é geralmente utilizado dentro da indústria, como combustível por exemplo, mas também pode ser comercializado normalmente pois possui as mesmas características físico-químicas do álcool obtido da cana-de-açúcar e o farelo concentrado protéico é exportado para criadores de peixes e suínos, de países como Noruega e Chile.

2.3. PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE MELAÇO DE SOJA

O melaço é um subproduto da indústria processadora de soja, gerado na concentração de proteínas do farelo. A partir da extração alcoólica do farelo de soja (para remoção de carboidratos da soja) e, com a posterior concentração dessa solução resultante (a fim de recuperar o etanol utilizado) é obtido um xarope marrom escuro (JOHNSON *et al.*, 1992), que possui uma grande quantidade de carboidratos, entre eles frutose, dextrose, glicose, sacarose, pinitol, rafinose, estaquiose e verbascose, além de gordura, flavonóides, proteínas e minerais (QURESHI *et al.*, 2001).

Através de tecnologias simples e eficientes, é possível transformar esse resíduo agroindustrial em ingrediente calórico de baixo custo para indústria de ração animal, matéria-prima em processos fermentativos para obtenção de produtos como: etanol, goma xantana, ácido láctico e polilático (SIQUEIRA *et al.*, 2008; SILVA, 2010; LETTI *et al.*, 2012; MONTELONGO *et al.*, 1993) ou, ainda, como fonte de energia para a indústria, utilizando-o como combustível para a caldeira. Além das aplicações citadas, o melaço também é fonte de lecitina residual cuja recuperação é desejada pela indústria visto que é um produto diferenciado do tradicional por conter outros componentes com aplicações mais nobres, como na indústria farmacêutica (FERREIRA, 2008).

De fato, o interesse comercial neste subproduto é evidenciado pelo número de patentes relacionadas ao mesmo. Por exemplo, é possível encontrar patentes que descrevem métodos para a produção de melaço de soja líquido e em pó (IMCOPA, 2009; TECNAPE, 2011), para purificação do melaço de soja com objetivo

de recuperar isoflavonas (utilizada na indústria farmacêutica) (PROTEIN TECHNOLOGIES INTERNATIONAL INC., 2000), e para utilização do melaço como substrato em processos fermentativos, por exemplo, para produção de um bioconservante capaz de inibir o crescimento de *Salmonella spp.*, bebidas fermentadas (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ, 2012), entre outros.

Devido a crescente valorização do melaço de soja, seu processamento vem sendo cada vez mais estudado, sendo interessante e importante conhecer as etapas que dão sua origem. Dessa forma, na indústria processadora de soja, a etapa que antecede a formação do melaço é a da extração de proteínas do farelo, que é um produto resultante do processo de extração do óleo. Essa etapa pode resultar em três maneiras diferentes de extração e comercialização das proteínas da soja: texturizada, concentrada e isolada. A proteína texturizada é resultante de uma extrusão termoplástica, e a extração da proteína concentrada e isolada é geralmente realizada pela adição de ácidos e bases podendo ser extraídas de outras maneiras (MACHADO, 1999), embora o melaço seja um subproduto proveniente somente da extração com etanol (que será explicado na sequência, de acordo com a planta de produção do melaço investigado nesse trabalho). A Figura 2.1 mostra o fluxograma para obtenção do melaço de soja.

O melaço é gerado basicamente pela dissolução do farelo desengordurado em uma solução com proporção de aproximadamente 60% etanol e 40% água. Ou seja, no processamento, após a extração do óleo de soja, o farelo é enviado para extração das proteínas através da lavagem com uma mistura de etanol e água, que resulta em duas misturas: uma contendo as proteínas de soja e fibras insolubilizadas e outra mistura líquida de etanol e água contendo principalmente os carboidratos da soja. Dessa maneira, a solução contendo as proteínas é enviada para secagem, aumentando assim seu valor protéico que de um valor de aproximadamente 46 a 48% de proteínas alcança 62% como resultado final, tornando-se um farelo concentrado protéico com valor comercial para indústria. Já a mistura líquida de etanol e água que retiraram os açúcares da soja do farelo é enviada para a recuperação do etanol por destilação, restando o melaço de soja, que é o único subproduto resultante desse tipo de extração de proteínas com etanol (MACHADO, 1999).

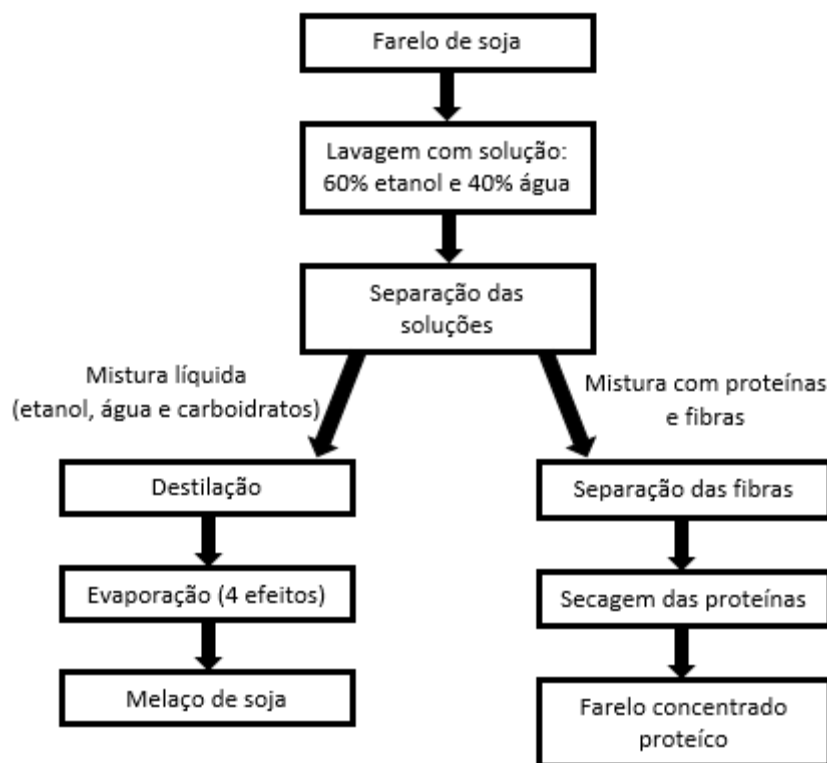


Figura 2.1. Etapas descritivas da produção do melaço de soja.

Para garantir que o melaço de soja fique totalmente livre do etanol e também concentrado, ele vai para a etapa final de evaporação. Essa etapa é feita em evaporadores tubulares de 4 efeitos.

O melaço chega no evaporador com temperatura aproximadamente igual a temperatura de ebulição da água em pressão atmosférica, no entanto, por segurança é necessário que ele passe em um aquecedor antes de ser inserido no evaporador número 1 (1º estágio ou efeito). Para o aquecimento do corpo da evaporação do evaporador número 1 é utilizado o vapor alcoólico da evaporação do etanol.

O melaço é alimentado na parte superior do evaporador através do bico ejetor. Os vapores da evaporação do melaço no evaporador número 1 aquecem o corpo da evaporação do evaporador número 2. E assim por diante, até que os vapores da evaporação no evaporador número 4 são condensados no interior dos tubos do condensador evaporativo. Ou seja, o melaço e o vapor d'água da evaporação saem pela parte inferior do evaporador número 1, entrando no separador 1 onde o melaço é separado dos vapores d'água. O melaço por sua vez continua seu percurso até a bomba do 1º estágio a qual fará sua transferência até a

parte superior do evaporador número 2. Para os 2° e 3° estágios é utilizada essa mesma linha de raciocínio e, por fim, o melaço e vapores d'água da evaporação saem do evaporador número 4, passam pela câmara de vapor que alimenta o evaporador número 4 e segue até o separador 4, onde o melaço é separado dos vapores d'água. A partir desse ponto, o melaço segue até a bomba de saída do produto e é transferido para o tanque de melaço concentrado.

De modo geral, a temperatura do ponto de ebulição no estágio 1 é em torno de 100 °C, como dito anteriormente, por ser o valor aproximado do ponto de ebulição da água na pressão atmosférica. No estágio 2 é na faixa de 85 °C, no estágio 3 é aproximadamente 70 °C e no estágio 4 encontra-se a 50 °C. A concentração de açúcares totais na alimentação é de 20-25 % aproximadamente, e na saída do evaporador em torno de 70 %.

2.4. DEFINIÇÃO E IMPORTÂNCIA DAS PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE INTERESSE DO MELAÇO DE SOJA

A indústria busca meios de produção mais eficientes, objetivando produtos com baixo custo, seguros de contaminação, alto valor nutricional e sensorial. Dessa maneira, é necessário sempre fazer atualizações tecnológicas em equipamentos industriais (BARBOSA *et al.*, 2013).

De acordo com Zuritz *et al.* (2005), dados das propriedades termofísicas são importantes valores utilizados nos cálculos de projetos, manutenção e para futuras modificações/atualizações em equipamentos utilizados nas indústrias de alimentos, como bombas, misturadores, filtros e evaporadores. Portanto, um desenho industrial correto requer dados adequados dessas propriedades, que facilitam a otimização dos parâmetros de qualidade do produto final.

Incropera e DeWitt (1998) ainda frisam que a exatidão do conhecimento dessas propriedades está relacionada a precisão dos cálculos de engenharia. Para qualquer análise criteriosa em engenharia é necessária uma seleção de dados confiáveis e precisos dessas propriedades. Devido a isso deve ser evitado utilizar dados obtidos em literaturas ou manuais que não tenham sido caracterizados ou avaliados corretamente. Existem numerosos casos de defeitos em equipamentos ou no projeto de processos, de não-atendimento de especificações de desempenho que

podem ser atribuídos a seleção errada das propriedades termofísicas chaves utilizadas nas análises de sistemas.

Durante as operações de processamento, pode-se simular a variação da temperatura no interior do produto, estimar o tempo de processamento e da carga térmica com o conhecimento das propriedades termofísicas. O uso dessas propriedades, geralmente determinadas de maneira experimental, podem ser uma alternativa viável para indústria na implementação de rotinas computadorizadas para a automação e o projeto de processos industriais, quando correlacionadas a modelos matemáticos (TELIS-ROMERO, 1998).

Conforme a Secção 2.4 reporta, no processamento do melaço a evaporação é uma das operações unitárias mais importantes, o uso de um evaporador de múltiplos estágios é necessário e, portanto, o conhecimento do calor específico para estimação da entalpia do produto é importante, já que esse valor é empregado em balanços de energia (BLACKADDER & NEDDERMAN, 1982). Um dos problemas mais comuns relacionados a evaporadores que trabalhem um nível muito alto ou mal desenhados, projetados e construídos são perdas do soluto por arraste, o que pode levar a corrosão do condensador e tubulações (CASTRO & ANDRADE, 2007).

Apesar do melaço ser um resíduo industrial que possui comprovado interesse comercial, ainda não foram reportados dados na literatura sobre suas propriedades termofísicas. Este fato é surpreendente pois até mesmo a operação industrial mais básica envolvendo o melaço, de concentração em evaporadores de múltiplos efeitos, demanda propriedades termofísicas das soluções aquosas de melaço para o seu correto dimensionamento.

Conforme Muniz *et al.* (2006), com o uso das propriedades características de cada produto pode-se presumir a relação tempo-temperatura utilizada em um processo qualquer, tanto para aquecimento quanto resfriamento. Apesar da importância, informações sobre as propriedades termofísicas de produtos específicos, como o melaço de soja, são raras ou incompletas na literatura. E, devido a ausência total de dados na literatura, das propriedades investigadas neste trabalho para o melaço, para fins de validação dos resultados que foram obtidos no decorrer desta investigação, na seqüência são reportados dados referentes aos maiores componentes desse produto, que são os carboidratos solúveis e insolúveis (BERK, 1992; GUERRERO MANSO, 2012).

Com base em Gava (1998), os princípios envolvidos no projeto de evaporadores são transporte de calor e de fluidos e, sua construção fundamenta-se em um trocador de calor para elevar a temperatura do líquido de alimentação ao ponto de ebulição (liberando vapor), através do fornecimento do calor sensível e latente de evaporação. Além de um separador para separação do vapor liberado da fase líquida concentrada e, por fim, um condensador (caso o sistema trabalhe com pressão diferente da pressão atmosférica) para condensação de vapores produzidos. Em muitos casos, torna-se conveniente diminuir o ponto de ebulição do líquido a ser evaporado reduzindo-se a pressão, assim o emprego do evaporador de múltiplos estágios é permitido. A base do projeto de um evaporador de múltiplos estágios é basicamente a reutilização do calor do vapor produzido em um evaporador por outro operando a uma temperatura menor, dessa forma, o princípio desse tipo de evaporação é, basicamente, a troca contínua de calor latente entre o vapor e o líquido a ser concentrado.

Nesse sentido, as propriedades termofísicas de interesse desse estudo são elevação do ponto de ebulição (EPE), densidade (ρ) e capacidade calorífica (C_p), por serem importantes para cálculos envolvendo evaporadores.

A EPE acontece quando um soluto não volátil é dissolvido em um determinado solvente (água, por exemplo) e a pressão parcial do solvente puro é reduzida, já que a pressão parcial de um componente na solução é dada pelo produto de sua fração molar e sua pressão de vapor na temperatura da solução, como relata a Lei de Raoult para soluções ideais. Considerando ainda que em uma solução a fração molar do solvente será menor que 1, a pressão parcial do solvente também deverá ser menor que seu valor de pressão de vapor. Portanto, é necessário aquecer a solução até uma temperatura superior à temperatura de ebulição do solvente puro, para que a solução entre em ebulição. Este fenômeno é denominado, então, elevação do ponto de ebulição (PERRY; GREEN, 1997; CAPRISTE & LOZANO, 1988; WESTPHALEN, 1999).

Quando se conhece a relação entre a pressão de vapor e a temperatura, é possível calcular a temperatura de ebulição de um líquido, já que esse valor é fixado, pela pressão efetuada sobre ele (FOUST *et al.*, 1982).

Em sistemas de evaporação o estudo da elevação do ponto de ebulição é fundamental para cálculos do balanço energético e massa (WESTPHALEN; MACIEL, 2000). Essa operação de concentração é empregada amplamente na

indústria, principalmente para produção de alimentos, bebidas, pigmentos, fertilizantes e produtos farmacêuticos (NUNES, 2006).

Castro e Andrade (2007) relatam que antigamente a concentração do caldo de cana ou beterraba era feita através de três caldeiras abertas e fogo direto, onde o líquido passava de um corpo para outro manualmente, ocasionando a ebulição à pressão atmosférica e por outro lado a elevação do ponto de ebulição pelo aumento da densidade. No entanto, esse processo somado ao fogo direto ocasionava a inversão ou caramelização das moléculas de sacarose. Com o avanço das pesquisas na área foi possível implementar o uso do evaporador com sistema à vácuo (baseado na diminuição do ponto de ebulição quando a tensão superficial também é abaixada).

O valor da EPE depende significativamente da presença do soluto na solução, ou seja, com uma maior concentração de sólido há o aumento do ponto de ebulição. Isso ocorre devido a redução da pressão de vapor da solução que a adição do soluto ocasiona e, como a ebulição só ocorre quando a pressão de vapor é igual a pressão externa, tem-se a necessidade de uma temperatura maior para ebulir (RODRIGUES, 2010).

O ponto de ebulição ainda pode ser influenciado pela carga hidrostática, de maneira que quanto maior a altura do evaporador, maior a temperatura desse ponto e, também, pela viscosidade pois a resistência de vapores desprendidos produzem certa pressão e pode ocasionar má circulação (CASTRO & ANDRADE, 2007).

Valores de EPE de elementos simples podem ser encontrados na literatura, como no estudo de Perry e Chilton (1986) que disponibilizam dados de diversas substâncias químicas. Diagramas que demonstrem o comportamento desses elementos em função da pressão também podem ser encontrados (SMITH *et al.*, 2007).

O aumento do ponto de ebulição das soluções, existente durante o processo, é um termo que dificulta, entre outras muitas configurações possíveis, a elaboração de um projeto padrão para qualquer sistema de evaporação (NUNES, 2006). Entretanto, como dito anteriormente, a EPE de produtos mais específicos ainda estão em falta na literatura. À vista disso, algumas investigações sobre o assunto em amostras características estão sendo definidas por interesse industrial (CAPRISTE & LOZANO, 1988; TELIS-ROMERO, *et al.*, 2002; CASTRO, 2006; TELIS-ROMERO, *et al.*, 2007; OLIVEIRA, *et al.*, 2008; RODRIGUESA, *et al.*, 2010).

Outra propriedade de interesse é a densidade, ou massa específica ($kg\ m^{-3}$), definida como a massa por unidade de volume do produto, portanto, é obtida através da medida de um volume conhecido da amostra e seu valor pode variar conforme a composição e temperatura. O termo densidade aparente é denominado quando o cálculo para determinação de seu valor inclui os poros presentes no material (ALVARADO; ROMERO, 1989; QUEIROZ, 2001).

A fermentação e outros tipos de processos químicos são controlados pelo valor de massa específica, além de ser importante também no projeto de equipamentos utilizados principalmente pela indústria de alimentos (CASTRO, 2006).

Conforme Souza (2008a), a densidade de um fluido é particularmente importante nos cálculos de operações unitárias que associam a transferência de quantidade de movimento, como transporte do produto em tubulações, sedimentação, fluidização e filtração. Além de ser primordial em projetos de tanques de armazenamento e sistemas de bombeamento, posto que o valor da pressão exercida por uma coluna do elemento (determinado através da densidade) é aplicado nesse tipo de cálculo.

Pesquisadores relatam que, na maioria dos casos, quanto maior o teor de sólido no produto, a densidade tende a aumentar (PEREIRA *et al.*, 2002; AZOUBEL, *et al.*, 2005). De modo que a indicação do conteúdo de matéria sólida pode ser encontrada pela densidade de uma substância pura (LEWIS, 1993). O aumento da temperatura ocasiona uma elevação nos níveis de sólidos na solução, influenciando também a densidade.

A consideração de que a densidade é constante em cálculos de dimensionamento pode facilitar os cálculos, porém não é adequada para todos os casos, uma vez que a transferência de massa e calor ao longo do processo pode alterar essa propriedade do material. Para uma simulação de processo confiável, a especificação das mudanças na densidade, causadas pelo processo, é indispensável. A concentração, proveniente da evaporação, promove variação do volume do fluido, concebendo possíveis mudanças na massa específica (SOUZA, 2008a).

A densidade e o calor específico são duas propriedades extensivamente utilizadas na análise termodinâmica de processos, sendo o calor específico a quantidade de calor necessária para elevar de um grau Celsius a temperatura de um

grama de uma determinada substância (MATUDA, 2008; SILVA, 2008). De certa forma, quando ocorre a variação da temperatura do material, essa energia que foi demandada é medida na forma de calor trocado. Essa propriedade é dependente da natureza de adição do calor, em outras palavras, se ocorre a pressão ou volume constantes (SOUZA, 2008b).

Com o valor do calor específico pode-se indicar o gasto energético do processo, já que é possível determinar a quantidade de energia que será adicionada ou removida (SILVA, 2008).

Análises térmicas realizadas no equipamento de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) verificam pontos de transição vítrea em um elemento, devido a isso a estrutura cristalina e o estado da água nesse elemento pode ser identificado (SOUZA, 2008a). A quantidade de água presente em um alimento e até mesmo o seu estado físico pode afetar consideravelmente o calor específico. Dessa forma, alimentos congelados constituídos por um alto teor de água podem ter seus valores de calor específico em torno de metade dos valores correspondentes em seu estado fresco (LEWIS, 1993).

A concentração de sólidos também influencia nesse valor. Muniz *et al.* (2006) e LIMA *et al.* (2003) averiguaram que o calor específico em polpas de bacuri e umbu, respectivamente, diminuiu com o acréscimo de teor de sólidos.

A medida do C_P em materiais biológicos é descrita como laboriosa por Kazarian e Hall (1965) devido a umidade e ao calor de absorção do material, o que torna os valores dessa propriedade escassos na literatura, contudo ainda assim importantes para a concepção de cálculos de operações unitárias.

2.5. MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE INTERESSE

Existem diversos métodos para determinação das propriedades investigadas de EPE, densidade e calor específico, o tipo de análise a ser realizada depende do tipo e quantidade do material, tempo envolvido, disponibilidade de equipamento, custo e facilidade de aplicação.

Métodos para a determinação da elevação do ponto de ebulição são basicamente constituídos por um ebuliômetro que permite avaliar a ebulição da

amostra em diferentes pressões, lembrando que as concentrações da amostra também devem ser variadas. Blackadder e Nedderman (1982) relatam que a construção de diagramas que permitam a determinação do ponto de ebulição de uma solução em qualquer pressão é possível pois a temperatura de ebulição dessa solução (em diferentes pressões) é uma função da temperatura de ebulição da água para cada concentração da solução. São conhecidos como diagramas de Dühring, representado pela Figura 2.1, e são compostos por uma reta diagonal que corta a origem na concentração de valor 0. As demais retas diagonais e paralelas são representadas por diferentes concentrações. Os diagramas podem ser utilizados para a determinação do ponto de ebulição através de uma leitura direta ou interpolação de dados. Correlações empíricas também podem ser utilizadas baseando-se nos gráficos.

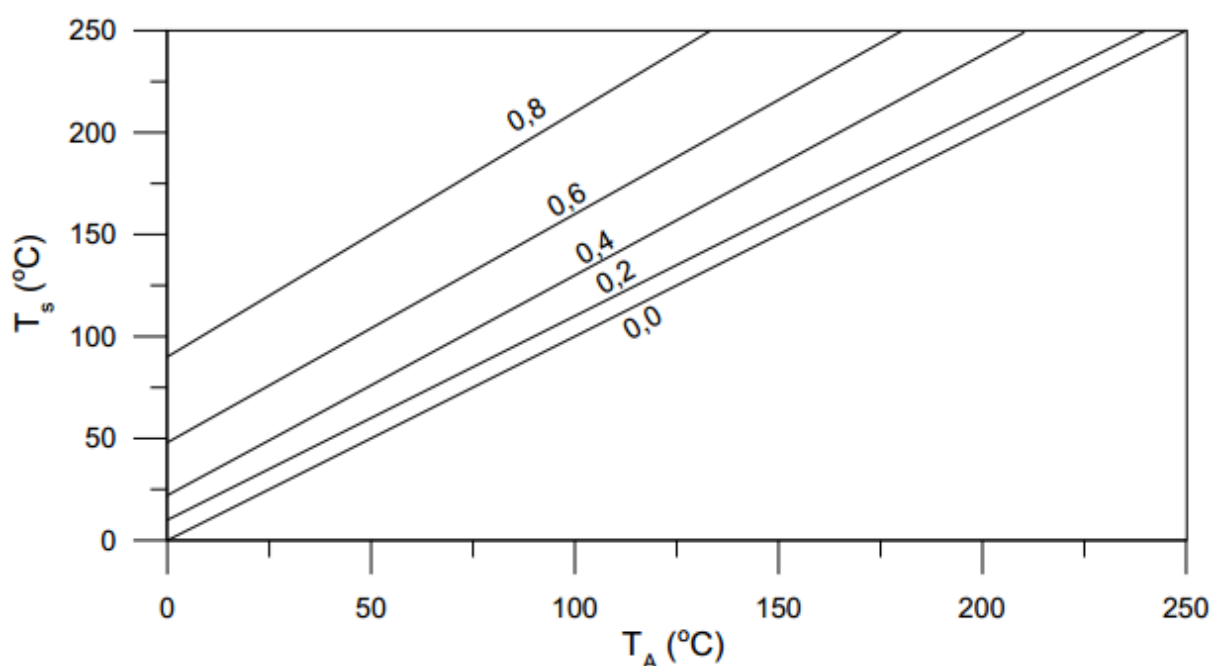


Figura 2.2. Diagramas de Dühring para soluções de hidróxido de sódio (BLACKADDER & NEDDERMAN, 1982; RODRIGUES, 2010).

A determinação da densidade é realizada, na maioria das vezes, através de métodos indiretos (pelo deslocamento do volume) e por aparelhos, sendo os mais utilizados: picnômetros e densímetros convencionais e digitais. Pelo método de deslocamento de volume é possível obter o volume de uma amostra prontamente pelo volume deslocado do líquido. Isto é, o volume do material de interesse é dado

pela diferença entre o volume inicial do líquido, inserido em um cilindro graduado, e o volume do líquido com a amostra imersa. Os líquidos utilizados para esse deslocamento podem ser tolueno e mercúrio, por exemplo (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008; QUEIROZ, 2001).

O mais comum é o método picnométrico e no caso do produto de interesse ser um líquido, o valor pode ser calculado pela Equação (2.1) (SILVA, 2008).

$$\rho = \rho_a \left(\frac{m_A - m_V}{m_{H_2O} - m_V} \right) \quad (2.1)$$

onde: ρ é a massa específica da amostra (kg/m^3), ρ_a é a massa específica da água (kg/m^3), m_A é a massa (kg) do picnômetro cheio da amostra, m_{H_2O} é a massa (kg) do picnômetro cheio de água e m_V é a massa (kg) do picnômetro vazio.

A pesagem de volumes equivalentes de líquidos a uma temperatura definida é possibilitada devido aos picnômetros serem construídos e graduados para tal função. A densidade desses líquidos em uma dada temperatura de determinação resulta da relação das massas e volumes, conforme é demonstrado pela Equação (2.1). A água pode ser utilizada como líquido de referência, obtendo-se a densidade relativa à água ou peso específico. De maneira geral, alimentos são constituídos por formatos e tamanhos diferentes e a precisão na medida do volume pode ser trabalhosa. Por esse motivo, existem outras técnicas descritas na literatura para definição desse valor (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

Segundo Queiroz (2001), no caso de grãos e sementes, a utilização de picnômetros de comparação por ar é mais recomendada. O equipamento é basicamente dois cilindros idênticos com dois pistões e um medidor de pressão diferencial. Assim, o volume absoluto é determinado pela diferença de deslocamento do volume regulando os pistões de referência e da amostra até a medida da diferença de pressão zerar. A leitura da diferença de deslocamento do volume nos dois cilindros é feita diretamente no picnômetro, sendo proporcional ao volume da amostra. Dessa maneira, a densidade do material estudado é estabelecida pelo volume e massa de amostra.

Densímetros convencionais são aparelhos geralmente cilíndricos com um bulbo central com fundo em haste fina e graduada, dessa maneira o ponto de

afloramento indica, sobre a escala, a densidade da amostra em que o densímetro está inserido. Existem vários tipos de escala de densímetros, escolhidos de acordo com a sensibilidade exigida para seu propósito (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

Para medidas mais simples e precisas de densidade existem os densímetros digitais que são aplicados em diversos produtos (alimentícios, farmacêuticos e químicos) na indústria ou pesquisa. Como esse valor é dependente da temperatura densímetros digitais são mais confiáveis por trazerem um termômetro de alta precisão. Equipamentos mais modernos são capazes de determinar também a concentração da amostra, correção automática da viscosidade, gravidade específica e outras medidas relacionadas a densidade. Pode medir a densidade de líquidos e gases por meio do método oscilante de tubo de perfil em U. Nesse caso, a amostra é inserida em um tubo em U eletronicamente estressado para oscilar em sua frequência característica, que difere dependendo da densidade da amostra. Enfim, a densidade é obtida pela determinação da frequência característica e um ajuste apropriado (ANTON PAAR, 2012).

Assim como a densidade, a determinação do calor específico também pode ser feita por técnicas variadas. De acordo com Mothé e Azevedo (2002), o método mais moderno e mais preciso, com obtenção de dados múltiplos em um único termograma, para encontrar a capacidade calorífica é através da Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), que consiste em medir as temperaturas e fluxo de calor relacionado as transições dos materiais em função da temperatura e do tempo. Tais medidas são capazes de informar as mudanças físicas e químicas que envolvem processos endotérmicos e exotérmicos ou mudanças na capacidade calorífica. O custo elevado referente a complexidade de condução da análise no equipamento e a dificuldade de padronização das pequenas quantidades de amostras ainda mantém a técnica restrita.

Portanto, o método do calorímetro de mistura é o mais utilizado, por ser mais simples e de baixo custo. Consiste basicamente de um recipiente adiabático (calorímetro), com capacidade calorífica conhecida, contendo valores de massa e temperatura de água conhecidos, onde é adicionado a amostra cujo valor de calor específico deseja-se encontrar. Quando há um equilíbrio térmico da mistura, a temperatura é anotada. Um balanço de energia que quantifica o calor trocado entre a água e amostra é empregado para determinação desse valor. Perdas ou ganho de energia podem ocorrer ao longo do experimento, já que o isolamento entre o

calorímetro e o ambiente externo nem sempre é perfeito, portanto, se faz necessária uma calibração do sistema utilizando as mesmas condições de ensaio (RAHMAN, 2009; OLIVEIRA, 2009).

De maneira geral, a maioria dos métodos empregados na determinação do calor específico de um produto baseiam-se no estabelecimento de um equilíbrio térmico entre um primeiro corpo (com calor específico a ser determinado) e um segundo corpo (que possui calor específico conhecido). Metodologias alternativas também podem ser empregadas, como o método proposto por Hwang e Hayakawa (1979), aplicado na determinação de calor específico de alimentos higroscópicos, por exemplo. O método permite aplicação sem que haja contato direto da amostra com o líquido de capacidade calorífica conhecida, de modo que o calor de absorção e reações químicas que ocorram ocasionalmente possam ser eliminados (SIMÕES, 1997; SOUZA, 2008a). Por fim, é válido citar que para medidas de C_p de produtos congelados é interessante aplicar o método adiabático proposto por Moline *et al.* (1961).

2.6 MODELOS PARA CÁLCULO DAS PROPRIEDADES TERMOFÍSICAS DE INTERESSE

Segundo Westphalen (1999), os modelos matemáticos utilizados na simulação de processos são estruturados, principalmente, por balanços de massa e energia, relações de equilíbrio, equações empíricas ou semi-empíricas para determinação de propriedades termofísicas e equações de projeto do sistema. Para uma modelagem válida é necessário a obtenção de dados termodinâmicos confiáveis dos compostos químicos, para representação dos fenômenos físico-químicos e termodinâmicos compreendidos no processo.

Para estimativa da elevação do ponto de ebulição, os modelos matemáticos permitem uma correlação em função de fração de sólidos totais e pressão (CASTRO, 2006). Como citado anteriormente, o diagrama de Dühring estipula que para certos valores de concentrações em diferentes pressões, uma linha reta é gerada se o EPE da solução for representado graficamente em função do EPE da água pura (FOUST *et al.*, 1982).

Por outro lado, o modelo empírico proposto por CAPRISTE e LOZANO (1988) considera a influência da pressão e da fração mássica de sólidos solúveis na determinação da elevação do ponto de ebulição. Dessa maneira, estudos

ocasionaram resultados positivos com a aplicação dos parâmetros ajustados nas faixas correspondentes (TELIS-ROMERO *et al.*, 2002; TELIS-ROMERO *et al.*, 2007; OLIVEIRA *et al.*, 2008; RODRIGUESA *et al.*, 2010). A equação referente a esse modelo é apresentada na Equação (2.3):

$$\Delta eb = \beta_1 (x_s)^{\beta_2} \exp(\beta_3 x_s) P^{\beta_4} \quad (2.2)$$

sendo P a pressão em kPa , x_s a fração mássica de sólidos totais, β_1 , β_2 , β_3 e β_4 são coeficientes empíricos.

Para soluções aquosas também é possível modelar os dados da EPE através da equação de Antoine (PERRY & CHILTON, 1986), que é baseada no uso de expressões que relacionam a pressão de vapor com a temperatura.

TELIS-ROMERO *et al.* (2002) registram que não foi estabelecido uma dependência explícita dessas constantes como função do conteúdo de sólidos contidos no extrato de café, apesar da boa correlação obtida entre o modelo e os dados experimentais. Com modificações na Equação (2.4), Moresi e Spinosi (1984) denotam as constantes empíricas como função de uma fração em massa equivalente de sacarose, traçando a dependência da pressão de vapor sobre a temperatura para suco de maçã concentrado.

Da mesma forma que a concentração influencia o EPE, pode influenciar na densidade também. Utilizando como comparação alguns tipos de sucos, onde o principal sólido constituinte são os açúcares, da mesma maneira que o melaço de soja, Zuritz *et al.* (2005) correlaciona os valores de densidade de suco de uva com a temperatura (T) e graus Brix (Bx) utilizando múltiplos de regressão linear com polinômios de primeiro, segundo e terceiro graus, através do método de Levenberg-Marquadt. A Equação (2.5) mostra o polinômio de segundo grau, que mostrou maior eficácia para expressar a densidade como uma função da temperatura e dos sólidos solúveis.

$$\rho = b_0 + b_1 T + b_2 Bx + b_3 T^2 + b_4 Bx^2 \quad (2.3)$$

Ramos e Ibarz (1998) também relatam que um polinômio de segundo grau representa melhor a densidade em purês e sucos de frutas. Em conformidade com a

equação usada por esses autores, Tsen e King (2002) constataram que no purê de banana ocorre uma redução da densidade quando há um aumento da temperatura e decréscimo da concentração de sólidos.

O modelo proposto por Alvarado e Romero (1989) para determinação da densidade em sucos de frutas no geral é citado com frequência, no entanto, em alguns trabalhos a equação de Constenla *et al.* (1989) ainda é preferível, pois é constatado que a densidade dos sucos de frutas é influenciada pelo teor de umidade. Assim, a equação determina a massa específica do suco clarificado de maçã em função da concentração e da massa específica da água.

Analogamente às equações do cálculo de densidade de alimentos, nesse caso, as equações de calor específico também são dependentes da composição e temperatura do produto (OLIVEIRA, 2009).

Na literatura (CHOI & OKOS, 1986) é possível encontrar equações que apresentam a variação do calor específico em função da temperatura dos principais componentes dos alimentos. As equações estão disponibilizadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Variação do calor específico em função da temperatura dos principais componentes dos alimentos (OLIVEIRA, 2009).

Componente	Equação	Número da Equação
Carboidrato	$C_p = 1,5488 + 1,9625 \times 10^{-3} T - 5,9399 \times 10^{-6} T^2$	2.4
Cinzas	$C_p = 1,0926 + 1,8896 \times 10^{-3} T - 3,6817 \times 10^{-6} T^2$	2.5
Fibras	$C_p = 1,8459 + 1,8306 \times 10^{-3} T - 4,6509 \times 10^{-6} T^2$	2.6
Gordura	$C_p = 1,9842 + 1,4733 \times 10^{-3} T - 4,8008 \times 10^{-6} T^2$	2.7
Proteínas	$C_p = 2,0082 + 1,2089 \times 10^{-3} T - 1,3129 \times 10^{-6} T^2$	2.8
Água	$C_{p_1} = 4,0817 - 5,3062 \times 10^{-3} T + 9,9516 \times 10^{-4} T^2 \quad (-40 < T < 0^\circ\text{C})$ $C_{p_2} = 4,1762 - 9,0864 \times 10^{-5} T + 5,4731 \times 10^{-6} T^2 \quad (0 < T < 150^\circ\text{C})$	2.9

Segundo Fricke e Becker (2001), os cálculos de calor específico em alimentos, que não estejam na temperatura de seu ponto de congelamento, são realizados a partir da média do calor específico da fração mássica de cada componente do produto, conforme mostra a Equação (2.12), onde c_i é o calor

específico individual de cada componente e x_i é a fração mássica desse componente.

$$Cp = \sum c_i x_i \quad (2.10)$$

A Equação (2.13) apresentada por Chen (1985) é aplicável em casos cujo detalhamento da composição do material não esteja disponível na literatura.

$$Cp = 4190 - 2300x_s - 628x_s^3 \quad (2.11)$$

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. EXPERIMENTOS

3.1.1. Caracterização do melaço

O melaço de soja foi disponibilizado pela empresa IMCOPA – Importação, Exportação e Indústria de Óleos S.A., localizada no município de Araucária no estado do Paraná. O melaço utilizado foi derivado de sojas não-transgênicas. A quantidade de sólidos totais na amostra foi determinada com refratômetro (BIOBRIX – MODELO 2WAJ) e de forma indireta pelo teor de umidade do produto (método 935.29) (AOAC, 2005).

Além do valor de umidade e sólidos totais, o material foi caracterizado em termos de fibra bruta (Ministério da Agricultura, 1991), resíduo mineral fixo (método 923.03) (AOAC, 2005), gorduras totais (método 920.39) (AOAC, 2005), proteínas totais (métodos 2001.11 e 991.20) (AOAC, 2005), açúcares (método 940.39) (AOAC, 2005) e carboidratos totais (por diferença).

3.1.2. Calibração de sensores

Em todos os experimentos realizados nesta dissertação, mas de especial interesse nos ensaios de determinação de temperatura de ebulição, a temperatura das amostras foi medida com um sensor de temperatura do tipo termistor com incerteza esperada pós-calibração da ordem de $\pm 0,1$ °C (HOLMAN, 1989). Neste tipo de sensor a resistência elétrica (e por conseqüência a voltagem; $V_o = \Omega I$) varia linearmente com a temperatura do meio onde o mesmo é inserido, assim leituras diretas de temperatura puderam ser obtidas conectando o sensor a um dispositivo que converte millivolts em unidades de temperatura (NOVUS, MODELO N480D).

Para a calibração do termistor foram utilizados: i) um banho ultratermostático com controle PID de temperatura (SOLAB CIENTÍFICA, MODELO SL 152/10) e faixa de operação de -10 a 100 °C; ii) três termômetros de referência (THERMO SCHNEIDER) com incerteza de $\pm 0,005$ °C que permitiam leituras de temperatura na faixa de 16 a 21 °C, 21 a 26 °C e 36 a 41 °C, respectivamente; iii) um béquer

contendo água destilada. O procedimento de calibração consistiu em inserir o béquer no banho com agitação constante e aquecimento gradativo. A cada 3 minutos o termistor e o termômetro de referência eram inseridos no béquer (na mesma posição) e as leituras de temperaturas registradas. Ao total foram obtidas 22 medidas no intervalo de temperatura permitido pelos termômetros de referência, as quais foram utilizadas para construção de uma curva de calibração.

A Figura 3.1 reporta resultados de temperatura de água destilada determinados com os termômetros de referência em função de medidas da mesma variável obtidas com o termistor. Como previsto, a curva é bem representada pela equação de uma reta com coeficiente linear igual zero (Equação 3.1). Um coeficiente de determinação próximo a unidade ($R^2=0,99996$) confirma a correlação linear entre as diferentes medidas de temperatura, o que permite que a Equação (3.1) possa ser utilizada para correção das medidas de temperatura de ebulição realizadas com o termistor.

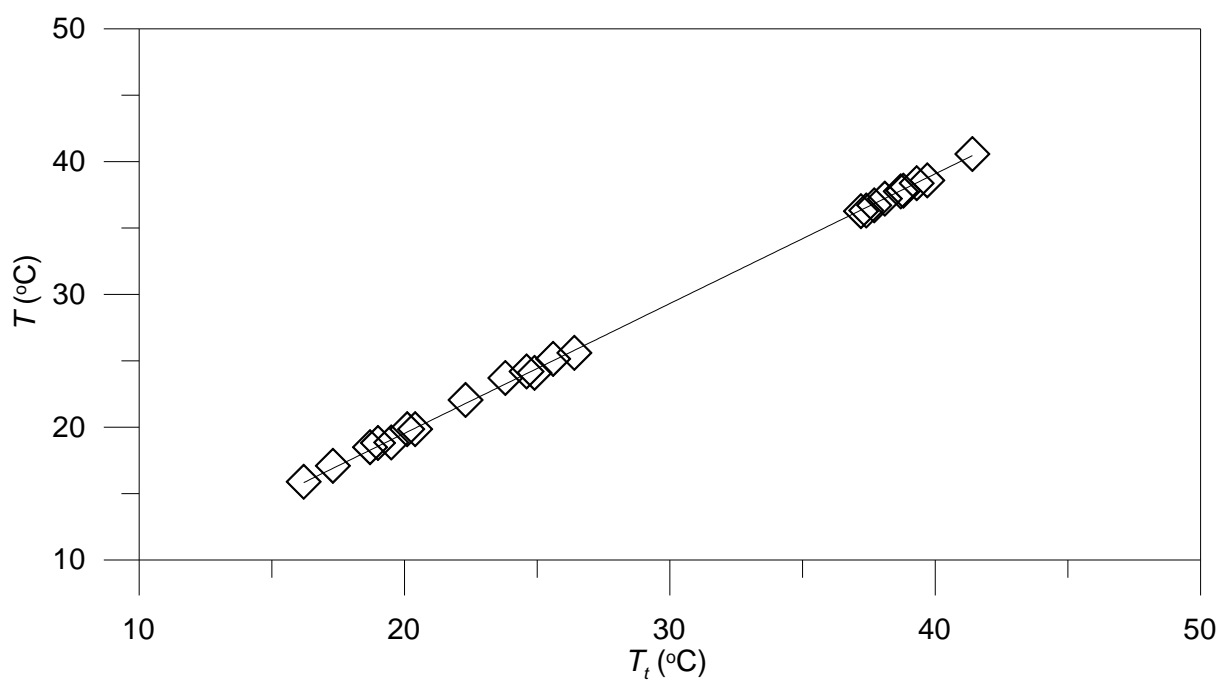


Figura 3.1. Curva de calibração do termistor. Símbolos: medidas experimentais de temperatura; Linha sólida: Equação (3.1); T_t : temperatura do termistor; T : temperatura real (do termômetro de referência).

$$T = 0,977T_t \quad (3.1)$$

Como não se dispunha de um sensor de pressão de referência, a calibração do transdutor de pressão foi conduzida por medidas de temperatura de água destilada em diferentes pressões, as quais foram indicadas pelo transdutor. A pressão real do sistema foi estimada pela equação de Antoine (Equação 3.2) (PERRY & CHILTON, 1986), com coeficientes para água pura ($a_1=16.2884$; $a_2=3816,44$; $a_3=-46,13$) (REID *et al.*, 1977), onde a T_A é dada em °C e P^{sat} em kPa.

$$\ln(P^{sat}) = a_1 - \frac{a_2}{a_3 + (T_A + 273)} \quad (3.2)$$

Uma comparação entre valores reais de pressão (Equação 3.2) e do transdutor é reportada na Figura 3.2. Os coeficientes linear e angular da reta que representa a dependência entre estas variáveis (Equação 3.3) foram obtidos pelo método de Levenberg-Marquardt com coeficiente de determinação igual a 0,99995.

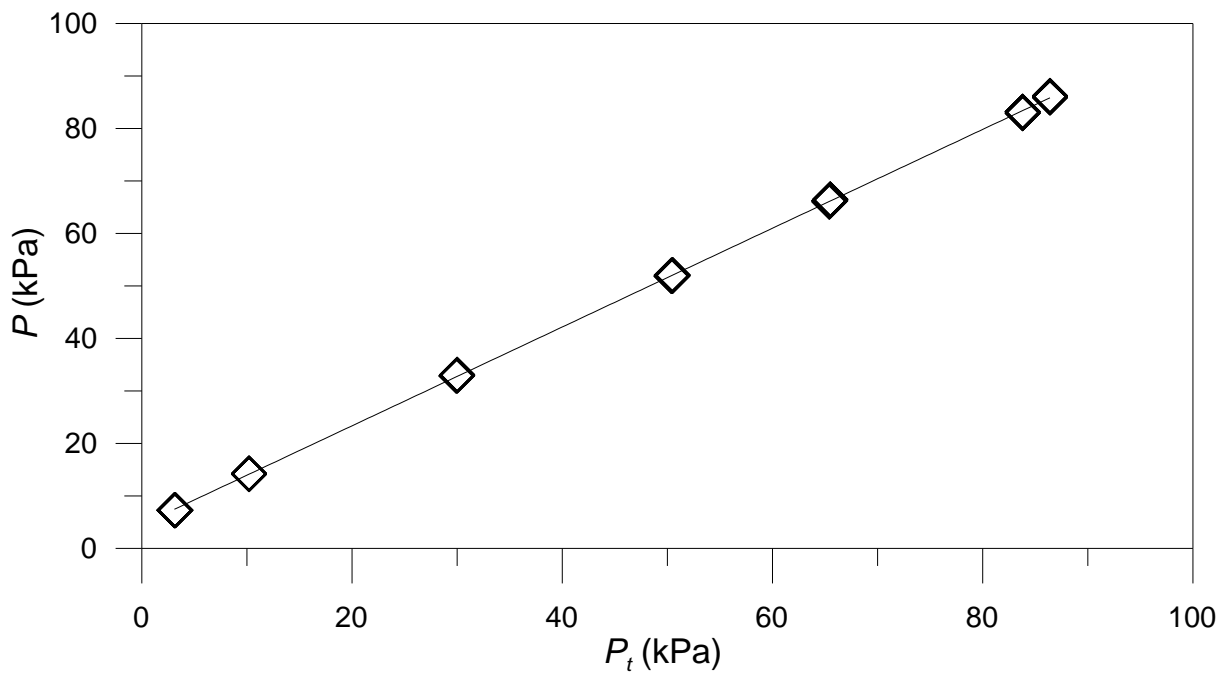


Figura 3.2. Curva de calibração do transdutor de pressão. Símbolos: Pressão real estimada com a equação de Antoine a partir de temperaturas de ebulição da água pura em função de pressões medidas com o transdutor; Linha sólida: Equação (3.3); P_t : pressão indicada pelo transdutor; P : pressão real.

$$P = 4,537 + 0,941P_t \quad (3.3)$$

3.1.3. Cálculos de diluição

A massa de água requerida para diluir o melaço de soja proveniente da indústria (Brix=72,5%) a frações mássicas de sólidos totais desejadas (x_s) pode ser prontamente obtida rearranjando-se a Equação (3.4):

$$x_s = \frac{x_{si} m_m}{m_m + m_a} \quad (3.4)$$

de forma a gerar uma expressão explícita em m_a (Equação 3.5):

$$m_a = \frac{m_m (x_{si} - x_s)}{x_s} \quad (3.5)$$

onde, m_m é a massa de melaço a ser diluída, x_{si} é a fração mássica de sólidos totais na amostra de melaço utilizada na diluição (Brix/100=0,725) e m_a é a massa de água a ser acrescentada ao melaço.

De forma análoga à Equação (3.4), a fração mássica de carboidratos solúveis (x_c) no melaço com diferentes graus de diluição é definida pela Equação (3.6):

$$x_c = \frac{x_{ci} m_m}{m_m + m_a} \quad (3.6)$$

onde o numerador representa a massa de carboidratos solúveis no melaço, o denominador é a massa da mistura diluída e x_{ci} é a fração mássica de carboidratos solúveis do melaço proveniente da indústria (0,364). Da igualdade dos denominadores da Equação (3.4) e (3.6) obtém-se uma expressão (Equação 3.7) para estimativa da fração mássica de carboidratos solúveis em função da fração mássica de sólidos totais.

$$x_c = \frac{x_{ci} x_s}{x_{si}} \quad (3.7)$$

Em todos os cálculos de diluição e de preparação das soluções, as massas foram determinadas com balança digital de quatro dígitos (AS 220/C/2, Radwag Wagi Elektroniczne, Polônia).

3.1.4. Determinação da EPE do melaço

As análises da elevação do ponto de ebulição do melaço de soja foram realizadas em um ebuliômetro representado na Figura 3.3. O aparato consistia de uma manta aquecedora com ajuste manual de temperatura (QUIMIB APARELHOS CIENTÍFICOS LTDA, MODELO Q321A23), um balão de 3 bocas de 125 mL (DIOGOLAB), uma coluna de condensação com entrada e saída de água de resfriamento (DIOGOLAB), um banho ultratermostático (SPENCER SCIENTIFIC), um sensor calibrado de temperatura do tipo termistor, um manômetro digital calibrado para medidas de pressão (DIGITAL-BARO-VACUUM-METER, MODELO GHD12AN), uma bomba de vácuo (SOLAB CIENTÍFICA, MODELO SL60) e mangueira de vácuo (SWAGELOK).



Figura 3.3. Ebuliômetro utilizado para determinação da elevação do ponto de ebulição.

A solução de melaço com EPE a ser determinada foi inserida no balão de 3 bocas até completar aproximadamente $\frac{3}{4}$ do volume total. Uma das bocas do balão foi vedada com rolha para fechamento hermético do sistema, em outra foi inserido o

termistor para medida da temperatura do líquido, enquanto que na abertura intermediária do balão foi acoplado a coluna de condensação. Essa coluna é importante para recondensação do solvente, o que mantém a composição do sistema constante (OLIVEIRA, 2006). Na extremidade superior da coluna refrigerada com água proveniente de um banho termostático foi conectada a bomba de vácuo de modo a permitir ensaios a pressões inferiores a atmosférica. O balão submetido a pressão controlada foi gradativamente aquecido com a manta aquecedora até estabilização da temperatura da fase líquida, o que definiu a condição de ebulição. A partir deste instante foram realizadas 40 medidas de temperatura da solução a cada 15 segundos a pressão constante. Após os registros de temperatura de ebulição a pressão foi modificada e o procedimento descrito repetido de modo que dados de EPE nas pressões de 7,6, 14,1, 33,2, 53,5, 66 e 86,9 kPa fossem obtidos para soluções de melaço com frações mássica de sólidos totais de 0,3 a 0,6 com passo de 0,1.

Ensaio preliminares com solventes puros (água destilada, álcool etílico comercial 99,8% da Neon, e acetona comercial 99,7% da Baker), de temperatura de ebulição conhecida, também foram conduzidos no mesmo equipamento e com idêntica metodologia a aplicada para o melaço de soja a fim de verificar a validade do procedimento de determinação da temperatura de ebulição. Em particular, os resultados experimentais com solventes puros foram comparados com temperaturas de ebulição determinadas pela equação de Antoine (Equação 3.2) com a_1 , a_2 e a_3 definidos na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Coeficientes da equação de Antoine para os solventes puros considerados nesta investigação (REID *et al.*, 1977).

Solvente	a_1	a_2	a_3	Faixa de validade em °C
Água	18,3036-2,0152	3816,44	-46,13	11 a 168
Etanol	18,5242-2,0152	3578,91	-50,5	-3 a 96
Acetona	16,6513-2,0152	2940,46	-35,93	-32 a 77

Além dos solventes puros, soluções de sacarose em concentrações de 30, 40, 50, 60, 70 e 80 % de sólidos solúveis foram submetidas ao procedimento de determinação experimental de ponto de ebulição para validação correta do aparato. Os dados obtidos a pressão atmosférica ($\approx 85,8$ kPa) foram comparados com

resultados obtidos da literatura (KERN, 1980), (RODRIGUESA *et al.*, 2010) e (OLIVEIRA *et al.*, 2008).

3.1.5. Determinação do calor específico do melaço

A determinação do calor específico de soluções aquosas de melaço foi feita com o método da mistura calorimétrica (MOHSEIN, 1980; SASSERON, 1984; VALENTAS *et al.*, 1997; ZANOELO *et al.*, 2010). Como já mencionado no Capítulo de "Revisão Bibliográfica", o método em questão emprega um recipiente isolado (calorímetro) de capacidade calorífica conhecida contendo água a uma temperatura e massa também conhecidas.

No presente caso, utilizou-se um calorímetro quase-adiabático que basicamente consiste em dois cilindros concêntricos separados por um volume de ar a baixa pressão. O bulbo cilíndrico interno com capacidade de aproximadamente 250 mL é feito de vidro espelhado, enquanto que o invólucro externo é de polipropileno. O bulbo apresenta uma base abaulada totalmente vedada, enquanto que a extremidade superior é dotada de uma abertura com rosca para fácil alimentação e vedação térmica do sistema. O termistor calibrado descrito na Secção 3.2 foi novamente empregado para todas as medidas de temperatura cabíveis.

Ensaio preliminares de troca de calor foram conduzidos no aparato em questão para que a capacidade calorífica aparente do calorímetro (produto do calor específico do calorímetro por sua massa) pudesse ser determinada. O procedimento de obtenção desta propriedade envolveu a mistura ao interno do bulbo do calorímetro de duas massas conhecidas de água a diferentes temperaturas iniciais mensuradas. A simples medida de temperatura de equilíbrio e um balanço de energia no calorímetro em estado estacionário permite o cálculo desta importante propriedade do calorímetro, como evidenciado na Equação (3.8):

$$C_c = \frac{Cp_a [m_{aq}(T_{aq} - T_e) + m_a(T_\infty - T_e)]}{(T_e - T_\infty)} \quad (3.8)$$

onde, C_c é a constante do calorímetro em $J \text{ } ^\circ C^{-1}$, Cp_a é o calor específico da água em $J \text{ kg}^{-1} \text{ } ^\circ C^{-1}$, m_{aq} é a massa da água quente em kg , T_{aq} é temperatura da água quente em $^\circ C$, T_e a temperatura de equilíbrio da mistura em $^\circ C$, enquanto que m_a e

T_{∞} são a massa em kg e a temperatura em °C da água em condição ambiente, respectivamente.

De posse do valor de C_c , o método da mistura foi novamente empregado para determinação do calor específico das soluções de melaço. Em particular, uma certa massa de melaço (m_m), a temperatura ambiente e com fração mássica de sólidos totais conhecida, foi transferida para o calorímetro que inicialmente também encontrava-se a temperatura ambiente (T_{∞}). O restante do volume do recipiente foi preenchido com uma quantidade de água quente (m_{aq}) com temperatura pré-determinada (T_{aq}). O melaço e a água quente alimentados no calorímetro foram submetidos a agitação vigorosa a fim de proporcionar uma mistura perfeita destas massas, o que foi verificado através do monitoramento da temperatura interna do calorímetro em diferentes posições. Caracterizada a inexistência de gradientes de temperatura e a obtenção de um estado de equilíbrio térmico, a temperatura da mistura foi registrada (T_e). De forma análoga a Equação (3.8), assumiu-se que todo o calor cedido pela água quente havia sido transferido para a solução de melaço e para aquecimento do recipiente, como definido na Equação (3.9). Os experimentos foram conduzidos com três diferentes frações mássicas de sólidos totais no melaço (i.e.; x_s iguais a 0,1, 0,2 e 0,4). Para cada uma das condições examinadas os experimentos foram repetidos entre 7 (caso de $x_s=0,4$) e 20 vezes (casos de $x_s=0,1$ e $x_s=0,2$).

$$Cp_m = \frac{m_{aq} Cp_a (T_{aq} - T_e) - C_c (T_e - T_{\infty})}{m_m (T_e - T_{\infty})} \quad (3.9)$$

3.1.6. Determinação da densidade do melaço

A densidade do melaço foi determinada com um densímetro digital (ANTON PAAR, MODELO DMA 5000 M). O medidor em questão permite que fluidos de 0 a 3000 kg m⁻³ tenham sua densidade determinada em temperaturas da ordem de 0 a 95 °C. A precisão da medida da propriedade é de 5×10⁻³ kg m⁻³ em temperaturas com incertezas de 0,01 °C.

O procedimento de medida consistiu em inserir uma amostra de 1 mL de melaço em um tubo em U. O tubo feito de borosilicato vibra em sua frequência

característica f_{ref} quando vazio, mas o aumento da massa do tubo provocado pela alimentação do fluido de interesse modifica a sua frequência de oscilação. A relação entre a massa (ou densidade da amostra) e a frequência de vibração f do tubo cheio, a qual pode ser precisamente medida pelo aparato, é dada pela Equação 3.10.

$$\rho_m = c_1 \left(\frac{f_{ref}}{f} \right)^2 - c_2 \quad (3.10)$$

onde, c_1 e c_2 são parâmetros que dependem fortemente da viscosidade da amostra e usualmente são determinadas por calibração do dispositivo com ar e água na faixa de temperatura onde a relação empírica acima é válida (ANTON PAAR, 2012).

No caso de líquidos, a precisão das medidas é influenciada de forma determinante pela presença de bolhas ou gás dissolvido na amostra, assim alguns métodos para remoção de gás são recomendados na etapa de preparação da amostra. Quando o líquido pode apresentar ar dissolvido (caso do melaço) sugere-se pré aquecê-lo até sua temperatura de ebulição com posterior resfriamento, ou levá-lo a um banho de ultrassom por um certo intervalo de tempo (LAKY, 2010). De qualquer forma, visto que o aparato é dotado de um sistema automático de detecção de bolhas, no presente caso as amostras somente foram submetidas a uma etapa de inspeção visual antes de serem alimentadas no densímetro.

O procedimento de determinação de densidade do melaço foi realizado em duplicata para soluções com frações mássicas de sólidos totais iguais a 0,05, 0,10, 0,15 e 0,4 nas temperaturas de 40, 45, 50, 55 e 60 °C.

3.1.7. Ensaio de evaporação

Soluções de melaço de soja com fração mássica de sólidos totais iguais a aproximadamente 0,05 foram concentradas com o propósito de validar um modelo matemático para descrição de uma operação de evaporação. O modelo será apresentado em detalhe na sequência desta dissertação, mas convém mencionar que o objetivo do mesmo é evidenciar a necessidade do conhecimento das propriedades termofísicas mensuradas neste trabalho, para propósitos de dimensionamento, simulação e otimização do processo de evaporação de melaço.

Os experimentos de evaporação foram conduzidos no aparato representado na Figura 3.3. Entretanto, ligeiras modificações foram necessárias para determinação da massa de água evaporada ao longo dos ensaios, os quais foram conduzidos a pressão atmosférica ($\approx 85,2$ kPa) e sob vácuo (32,5 kPa). Neste ponto cabe ressaltar que assumindo-se que, com exceção da água, todos os demais constituintes não-voláteis do melaço permanecem na solução contida no vaso de evaporação, a fração mássica de sólidos totais em função do tempo é prontamente obtida a partir de dados cinéticos de massa de condensado.

Assim como nos experimentos de determinação de EPE a taxa de dissipação de calor para o sistema foi inicialmente ajustada para permitir ebulição da solução. No entanto, a partir do momento que a fase líquida manteve-se na temperatura constante de ebulição, a coluna de condensação conectada ao bocal central do balão em uma posição vertical (de modo a permitir o retorno do condensado) foi inclinada de um ângulo de aproximadamente 135 graus. Desta forma a extremidade de saída de condensado na coluna de condensação manteve-se a uma cota inferior a de alimentação de vapor. Em resumo, esta simples adaptação permitiu que o condensado pudesse escorrer pelas paredes laterais da coluna para um Erlenmeyer apoiado sobre uma balança digital (AS 220/C/2, Radwag Wagi Elektroniczne, Polônia). Em todos os experimentos a massa de condensado foi registrada em intervalos regulares de 300 s. A temperatura da manta e da solução, bem como a pressão do sistema foram monitoradas ao longo dos experimentos. O processo de evaporação foi conduzido por 5400 a 7200 s, com duas repetições.

3.2. MODELAGEM

3.2.1. Modelos para estimativa de EPE

Dois diferentes modelos empíricos foram empregados para descrever os dados de EPE mensurados em função da pressão e da fração mássica de sólidos totais. O primeiro é baseado nos comportamento de soluções que apresentam EPE reportado em diagramas de Dühring (FOUST *et al.*, 1982; KERN, 1980), enquanto que o segundo de caráter puramente empírico foi sugerido por CAPRISTE e LOZANO (1988).

Os diagramas de Dühring são famílias de curvas de temperatura de ebulição de soluções em função da temperatura do solvente puro para diferentes concentrações de soluto. Estes gráficos evidenciam que a temperatura de ebulição de líquidos contendo solutos aumentam de forma aproximadamente linear com o incremento da temperatura de ebulição do solvente (ou incremento da pressão do sistema). Desta forma, supõe-se que uma expressão como a dada pela Equação (3.11) também representaria de forma correta a dependência da temperatura de ebulição do melaço com a temperatura de ebulição da água pura.

$$T_m = \alpha_1 + \alpha_2 T_A \quad (3.11)$$

A Equação (3.11) pode ser rapidamente transformada na Equação (3.12) se T_A é reportada a partir da equação de Antoine (Equação 3.2) com coeficientes para a água. Desta maneira, obtém-se uma expressão para estimativa de T_m em função da pressão.

$$T_m = \alpha_1 + \alpha_2 \left[\frac{3816,44}{16,2884 - \ln(P)} + 46,13 - 273,15 \right] \quad (3.12)$$

Como nos diagramas de Dühring os coeficientes lineares das famílias de retas de temperatura de ebulição de soluções em função de T_A variam de forma aproximadamente exponencial com as concentrações de soluto, e as inclinações são aproximadamente constantes, a Equação (3.12) pode ser representada por um modelo a três parâmetros (Equação 3.13).

$$T_m = \alpha_{1a} \exp(\alpha_{1b} x_s) + \alpha_2 \left[\frac{3816,44}{16,2884 - \ln(P)} + 46,13 - 273,15 \right] \quad (3.13)$$

O modelo de CAPRISTE e LOZANO (1988), apesar de apresentar uma natureza ainda mais empírica do que o modelo baseado no diagrama de Dühring, tem sido empregado com sucesso para representar temperaturas de ebulição de soluções contendo solutos nas faixas de pressão e frações mássicas nas quais os parâmetros do modelo foram ajustados (ex.; OLIVEIRA *et al.*, 2008; RODRIGUESA

et al., 2010). A correlação empírica em questão, dada pela Equação (3.14) onde o termo entre colchetes representa a temperatura de ebulição da água pura, envolve quatro parâmetros ajustáveis.

$$T_m = \left[\frac{3816,44}{16,2884 - \ln(P)} + 46,13 - 273,15 \right] + \beta_1 (x_s)^{\beta_2} \exp(\beta_3 x_s) P^{\beta_4} \quad (3.14)$$

O conjunto de parâmetros de ambos os modelos foram ajustados aos dados de temperatura de ebulição de melaço de soja obtidos nas diferentes pressões e frações mássicas de sólidos totais. Em ambos os casos o procedimento de otimização envolveu a aplicação do método de Levenberg-Marquadt com uma função objetivo representada pelo somatório do quadrado das diferenças entre os resultados experimentais e calculados.

3.2.2. Modelo para cálculo de calor específico do melaço de soja

Uma equação simples para estimativa do calor específico do melaço de soja em função da fração mássica de sólidos totais pode ser facilmente obtida se for admitido que o calor transferido para o melaço em um processo de troca térmica é igual ao calor transportado para a água e para a fração livre de água (sólidos totais) contida neste produto (Equação 3.15).

$$Q = m_s C_{p_s} \Delta T + m_a C_{p_a} \Delta T = m_m C_{p_m} \Delta T \quad (3.15)$$

Como as massas de sólidos totais e de água podem ser expressas em função das frações mássicas de sólidos totais, então a Equação (3.15) passa a ser dada pela seguinte expressão:

$$m_m x_s C_{p_s} \Delta T + m_m (1 - x_s) C_{p_a} \Delta T = m_m C_{p_m} \Delta T \quad (3.16)$$

e por consequência o calor específico do melaço pode ser estimado através de uma média ponderada dos calores específicos dos seus componentes individuais pela Equação (3.17).

$$Cp_m = x_s Cp_s + (1 - x_s) Cp_a \quad (3.17)$$

A Equação (3.17) é um modelo a um único parâmetro ajustável (Cp_s) que será obtido pelo método de Levenberg-Marquadt a fim de minimizar o somatório do quadrado das diferenças entre os resultados experimentais e calculados de calor específico de melaço de soja com diferentes frações mássicas de sólidos totais.

3.2.3. Modelo para cálculo de densidade do melaço de soja

Uma expressão simplificada para o cálculo da densidade do melaço com diferentes frações mássicas de sólidos totais pode ser obtida a partir do conceito da propriedade em questão, dado em termos matemáticos pela Equação (3.18) ou (3.19). Nestes casos, m_a e m_s representam as massas de água e de matéria livre de água contida no melaço, enquanto que V_a e V_s são os volumes destas respectivas frações.

$$\rho_m = \frac{m_s + m_a}{V_s + V_a} \quad (3.18)$$

$$\rho_m = \frac{m_s + m_a}{\frac{m_s}{\rho_s} + \frac{m_a}{\rho_a}} \quad (3.19)$$

Calculando-se o mínimo múltiplo comum no denominador da Equação (3.19), seguido de uma operação de divisão de frações obtém-se a Equação (3.20), que dividida pela massa total do produto resulta na Equação (3.21).

$$\rho_m = \frac{\rho_s \rho_a (m_s + m_a)}{\rho_a (m_s) + \rho_s (m_a)} \quad (3.20)$$

$$\rho_m = \frac{\rho_s \rho_a}{\rho_a x_s + \rho_s x_a} \quad (3.21)$$

As Equações (3.22) a (3.24) foram obtidas por simples manipulação algébrica a partir da Equação (3.21).

$$\frac{1}{\rho_m} = \frac{\rho_a x_s + \rho_s x_a}{\rho_s \rho_a} = \frac{x_s}{\rho_s} + \frac{1-x_s}{\rho_a} \quad (3.22)$$

$$\rho_m = \left[\frac{x_s}{\rho_s} + \frac{(1-x_s)}{\rho_a} \right]^{-1} \quad (3.23)$$

$$\rho_m = \frac{\rho_s \rho_a}{x_s (\rho_a - \rho_s) + \rho_s} \quad (3.24)$$

De forma análoga ao modelo para cálculo de calor específico do melaço (Equação 3.17), a Equação (3.24) também é um modelo a um único parâmetro ajustável (ρ_s). Neste caso, porém, o parâmetro foi ajustado para diferentes temperaturas pelo método Simplex de otimização utilizando um conjunto de dados de densidade do melaço em função da concentração de sólidos e uma função objetivo dada pelo somatório do quadrado das diferenças entre resultados medidos e estimados. A variação de ρ_s em função da temperatura foi determinada por um polinômio de segundo grau com coeficientes estimados por Levenberg-Marquadt, de modo a resultar na Equação (3.25).

$$\rho_m = \frac{(b_1 + b_2 T + b_3 T^2) \rho_a}{x_s [\rho_a - (b_1 + b_2 T + b_3 T^2)] + (b_1 + b_2 T + b_3 T^2)} \quad (3.25)$$

3.2.4. Modelo transiente para simulação da operação de concentração de melaço por evaporação em evaporador de simples efeito

A Figura 3.4 ilustra de forma esquemática um evaporador de simples efeito, onde a operação pode ocorrer em contínuo ($\beta \neq 1$). O parâmetro β representa a razão de reciclo, ou seja, a razão entre a vazão mássica na corrente de reciclo ($F\beta$) e a vazão de descarga de solução concentrada (F).

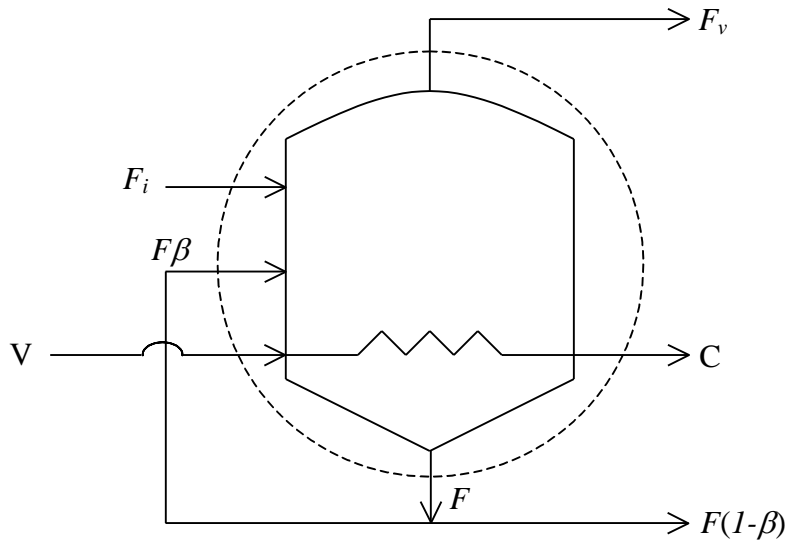


Figura 3.4. Esquema de evaporador de simples efeito.

Um balanço de massa global, para o solvente e de energia, representados respectivamente pelas Equações (3.26), (3.27) e (3.28), somados a uma expressão para estimativa da entalpia das soluções (Equação 3.28) constitui o sistema algébrico-diferencial que permite simular a operação de concentração de melão descrita na secção 3.1.7 desta dissertação. Obviamente, no presente caso assume-se que as vazões das correntes de alimentação (F_i) e descarga (F) de melão no aparato são iguais a zero, pois os ensaios a que se referem a secção 3.1.7 foram conduzidos em batelada.

$$\frac{dm_m}{dt} = F_i - F(1 - \beta) - F_v \quad (3.26)$$

$$\frac{dx_s}{dt} = \frac{-F_i(1 - x_{si}) + F(1 - \beta)(1 - x_s) + F_v + (1 - x_s)\frac{dm_m}{dt}}{m_m} \quad (3.27)$$

$$F_v = \frac{UA(T_\infty - T) + F_i(H_i - H) - m_m \frac{dH}{dt}}{(H_v - H)} \quad (3.28)$$

$$H = C p_m T \quad (3.29)$$

O sistema formado pelas Equações (3.26) a (3.29) caracteriza-se como um problema de valor inicial e foi resolvido numericamente pelo método de Runge-Kutta de 4ª ordem. As condições iniciais requeridas para solução do sistema são unicamente a massa inicial de melaço no evaporador e a fração mássica de sólidos totais do melaço alimentado. A temperatura inicial do melaço foi estimada pela Equação (3.14) (CAPRISTE e LOZANO, 1988) com coeficientes ajustados para o melaço. Por consequência a entalpia inicial foi calculada pela Equação (3.29) com calor específico determinado pela Equação (3.17) a temperatura ambiente, o que é plausível visto que o calor específico de líquidos tem variação limitada com a temperatura. A derivada da entalpia em relação ao tempo (ver último termo da Equação 3.28) foi inicialmente considerada igual a zero pois para a solução diluída encontrada inicialmente no vaso de evaporação a temperatura do melaço é aproximadamente constante. Para tempos ulteriores, dH/dt foi calculado com uma fórmula de diferenças finitas.

A área de transferência de calor foi considerada variável durante os ensaios e foi determinada a partir do volume, o qual foi estimado dividindo-se a massa de melaço pela respectiva densidade calculada pela Equação (3.24). Uma correlação empírica (Equação 3.30) entre o volume e a área de uma esfera seccionada por um plano na superfície da solução foi proposta gerando-se pares ordenados destas variáveis para valores de h entre 0 e R . As expressões (3.31) e (3.32) evidenciam a dependência de volume e da área deste sólido com o nível de líquido, respectivamente (RODRIGUES, 2010). O raio R nestas duas últimas expressões é obtido a partir do volume do balão de 125 mL utilizado nos ensaios de evaporação.

$$A = 6,472 \times 10^{-4} + 0,1526V - 1,7718V^2 + 10,9420V^3 \quad (3.30)$$

$$V = \frac{\pi h^2}{3} (3R - h) \quad (3.31)$$

$$A = 2\pi R h \quad (3.32)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO MELAÇO DE SOJA PROVENIENTE DA INDÚSTRIA

A composição do melaço determinada com as metodologias oficiais especificadas na secção 3.1.1 é apresentada na Tabela 4.1. É particularmente interessante observar os baixos valores residuais de gorduras e proteína presentes no material, o que evidencia que os processos de extração de óleo e proteína aplicados na indústria de beneficiamento de soja de origem do melaço foram conduzidos de forma eficiente.

Tabela 4.1. Composição em termos de fração mássica dos constituintes das amostras de melaço de soja provenientes da indústria.

Componente	Fração mássica
Umidade	0,241
Carboidratos solúveis	0,364
Fibra bruta (carboidratos insolúveis)	0,226
Minerais	0,058
Gorduras	0,058
Proteína	0,053

A Tabela 4.1 também confirma que o melaço é basicamente constituído de carboidratos e água ($\approx 90\%$), o que é totalmente condizente com o processo de manufatura que gera este subproduto (ver Revisão Bibliográfica). No entanto, a quantidade de fibras, interpretada como sendo exclusivamente composta de carboidratos insolúveis, é muito superior as quantidades residuais ($<5\%$) usualmente reportadas na literatura para o mesmo produto (SIQUEIRA *et al.*, 2008; MANTOVANI, 2013).

Um elemento positivo relacionado a esta questão é que a proporção entre carboidratos solúveis (estaquiose, rafinose e sacarose + pequenas frações de frutose, galactose e glicose) e insolúveis (celulose, hemicelulose e substâncias a base de pectina) é superior a reportada na soja *in natura* (0,1:0,2=0,5 por BERK,

1992; 0,16:0,19 \approx 0,84 por GUERRERO MANSO, 2012), o que era esperado visto que os processos mecânicos (extrusão, laminação), térmicos (secagem, desolventização, extração) e químicos (solubilização de proteínas e precipitação de fibras) aos quais a soja foi submetida são responsáveis por uma redução do teor de insolúveis. Entretanto, mesmo considerando este aspecto, a significativa quantidade de fibras reveladas na Tabela 4.1 é não usual, visto que o melaço de soja foi obtido por extração de carboidratos solúveis com água/etanol, o que deveria resultar em um produto pobre em carboidratos insolúveis e um concentrado protéico rico neste tipo de constituinte.

De qualquer forma, dados de composição centesimal de melaço reportados na literatura evidenciam frações de carboidratos solúveis (0,430–0,466) (SIQUEIRA *et al.*, 2008; MANTOVANI, 2013) que são da mesma ordem de magnitude dos valores encontrados neste trabalho (0,364).

A Figura 4.1 apresenta uma comparação entre os valores de sólidos totais no melaço obtidos nesta investigação por duas diferentes metodologias e valores da literatura (SIQUEIRA *et al.*, 2008; MANTOVANI, 2013). Convém ressaltar que neste trabalho são considerados sólidos totais a mistura de matéria livre de água.

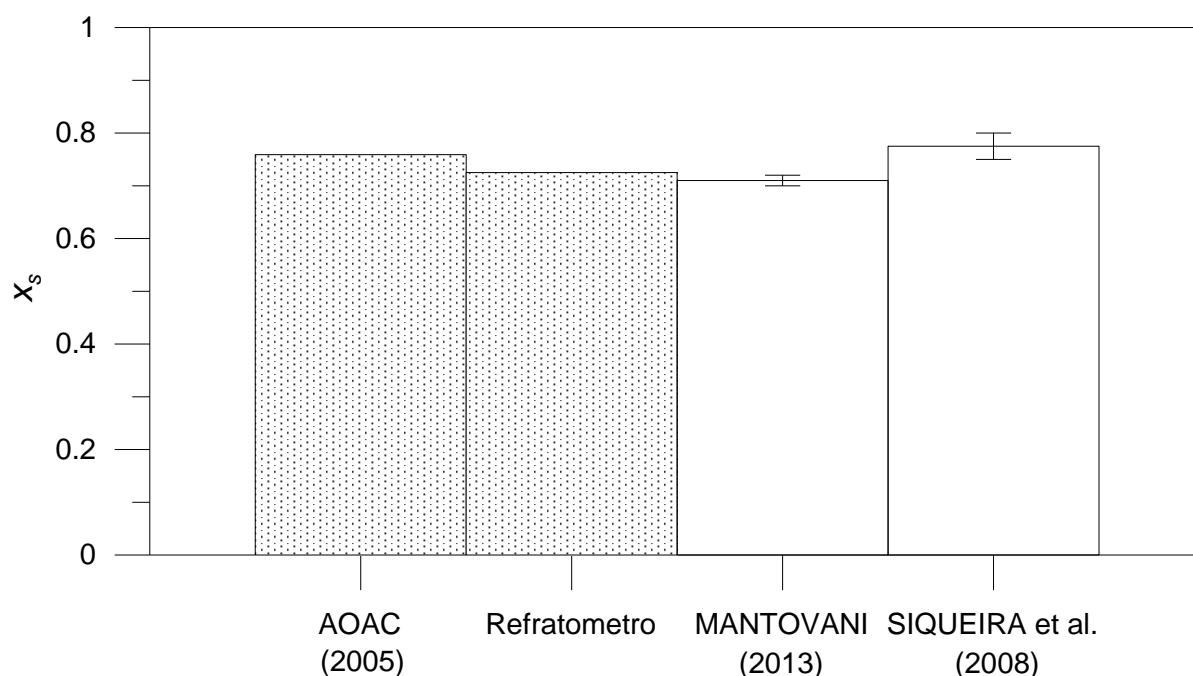


Figura 4.1. Comparação entre fração mássica de sólidos totais no melaço utilizado neste trabalho (barras escuras) e em outras investigações (barras claras).

O bom acordo entre os resultados de x_s determinados neste trabalho de forma indireta através da umidade (AOAC, 2005) (1,0-umidade) e com o refratômetro evidencia que o Brix não reflete medidas de sólidos solúveis, como freqüentemente é reportado na literatura (ex.; SIQUEIRA *et al.*, 2008), mas referem-se a quantidades de sólidos totais. De fato, o valor de Brix do melaço utilizado por MANTOVANI (2013) (71 ± 1) e por SIQUEIRA *et al.* (2008) ($77,5 \pm 2,5$) são praticamente coincidentes aos obtidos subtraindo-se de 100 a umidade dos respectivos produtos em percentual e base úmida ($100 - 26,3 = 73,7$ para MANTOVANI, 2013; e $100 - 25 = 75$ para SIQUEIRA *et al.*, 2008).

O motivo da especial destaque dado à quantidade de sólidos totais é que todas as propriedades termofísicas do melaço determinadas neste estudo são apresentadas em função de x_s . Obviamente, é bem estabelecido na literatura que a elevação do ponto de ebulição de soluções é motivada pela interação entre o solvente e o material sólido solúvel (no presente caso, trata-se dos açúcares e carboidratos solúveis), porém diagramas de temperatura de ebulição de melaço de soja em função da fração mássica de sólidos solúveis (x_c) podem ser facilmente construídos a partir dos diagramas de T_m versus x_s que serão propostos na próxima secção. Isto é possível porque a relação entre esta última variável independente e x_c é dada pela Equação (3.7).

4.2. TEMPERATURA DE EBULIÇÃO DE SOLVENTES PUROS, DE SOLUÇÕES DE SACAROSE E DE MELAÇO DE SOJA

Os resultados experimentais de temperatura de ebulição de álcool etílico e acetona obtidos nesta investigação foram comparados com valores calculados com a Equação (3.2) e são reportados nas Figuras 4.2 e 4.3, respectivamente. É possível observar que a equação de Antoine reproduz corretamente os valores de T_A obtidos com o aparato experimental descrito em detalhe na secção 3.1.4.

O comportamento evidenciado nas Figuras 4.2 e 4.3 corrobora a validade da técnica empregada e das medidas conduzidas para determinação da temperatura de ebulição. Neste sentido, com o propósito de ulterior confirmação da metodologia empregada, medidas experimentais de temperatura de ebulição de soluções de

sacarose foram obtidas e comparadas com dados análogos reportados na literatura (KERN, 1980; OLIVEIRA *et al.*, 2008; RODRIGUESA *et al.*, 2010).

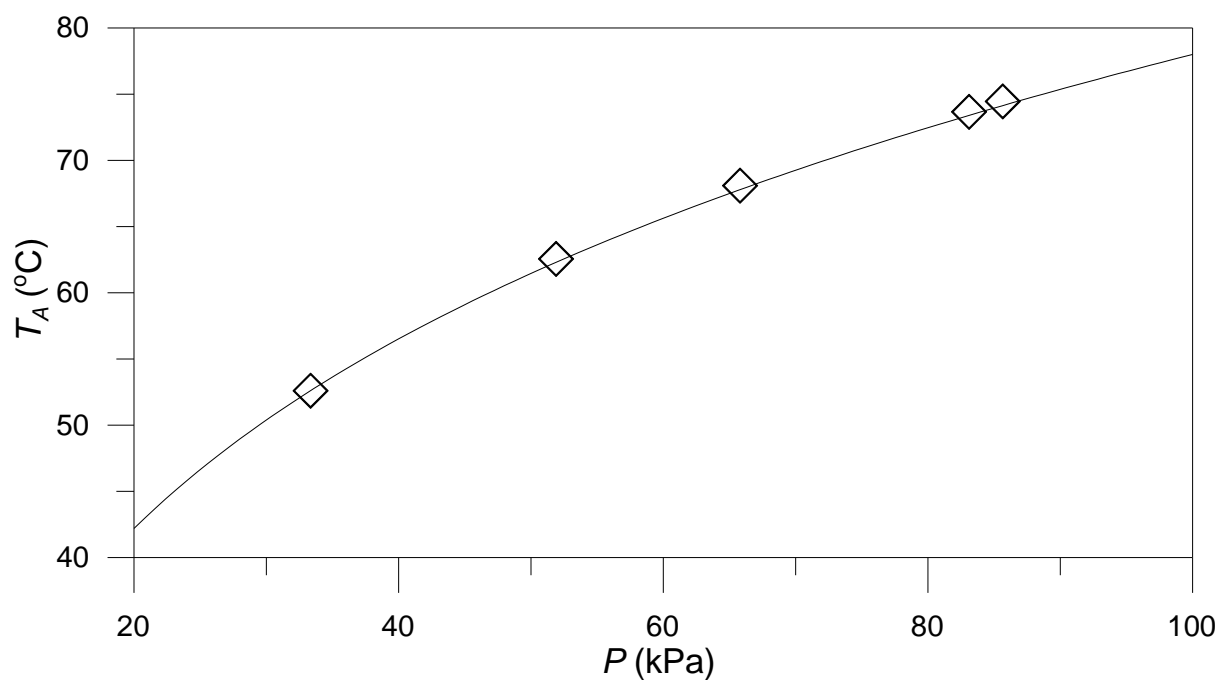


Figura 4.2. Temperatura de ebulição de álcool etílico experimental (símbolos) e calculada com equação de Antoine (linha sólida).

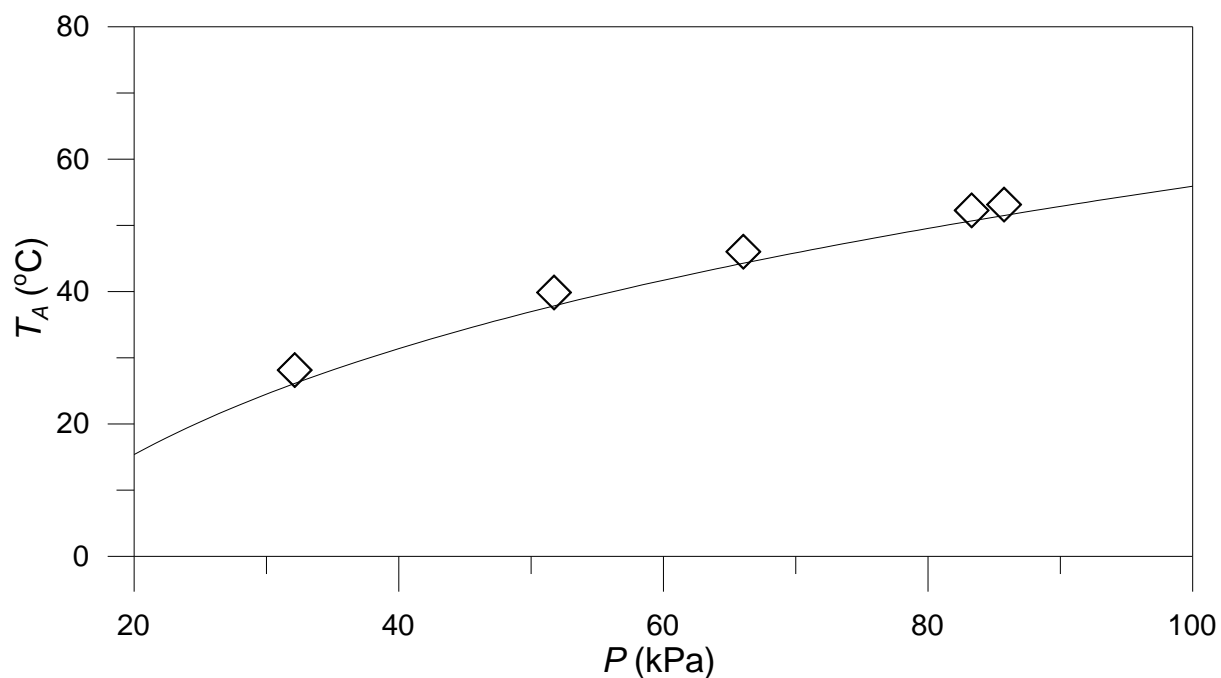


Figura 4.3. Temperatura de ebulição de acetona experimental (símbolos) e calculada com equação de Antoine (linha sólida).

Neste ponto, cabe ressaltar que os resultados disponíveis mencionados foram obtidos em uma faixa de pressões diferente da examinada nesta investigação. Sendo assim, os dados da literatura foram corrigidos adotando-se um procedimento que basicamente consistiu em admitir uma variação linear da temperatura de ebulição de soluções de sacarose entre 65,3 e 101,3 kPa (Equação 4.1), o que é consistente com a literatura (IBARZ e CÁNOVAS, 2003; MCCABE *et al.*, 2005). Um conjunto de valores do parâmetro α foi obtido da literatura (OLIVEIRA, 2006) em diferentes concentrações de solução de sacarose e uma expressão empírica foi proposta para correlacionar α com a fração mássica de sacarose (x_s) (Equação 4.2).

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \alpha \quad (4.1)$$

$$\alpha = 0,33 + 3,24 \times 10^{-6} \exp(12,78x_s) \quad (4.2)$$

A substituição de α na Equação (4.1) pela expressão que o caracteriza em função de x_s , dada pela Equação (4.2), permite a correção da temperatura de ebulição da sacarose no intervalo de pressão entre 65,3 e 101,3 kPa (Equação 4.3). Em resumo, a Equação (4.3) foi empregada para corrigir os dados de temperatura de ebulição de soluções de sacarose da literatura, das pressão de 101,3 kPa (KERN, 1980; OLIVEIRA *et al.*, 2008) e 91,6 kPa (RODRIGUESA *et al.*, 2010) (P_1), para a pressão de 85,9 kPa (P_2), a qual foi adotada para gerar os resultados experimentais reportados na Figura 4.4.

$$T(P_2) = T(P_1) - (P_1 - P_2) [0,33 + 3,24 \times 10^{-6} \exp(12,78x_s)] \quad (4.3)$$

O bom acordo entre os resultados de temperatura de ebulição de sacarose obtidos neste trabalho e reportados na literatura confirma a validade do procedimento adotado de determinação de elevação do ponto de ebulição de soluções contendo sólidos solúveis e permite que a técnica seja adotada para gerar valores confiáveis de EPE de melado de soja.

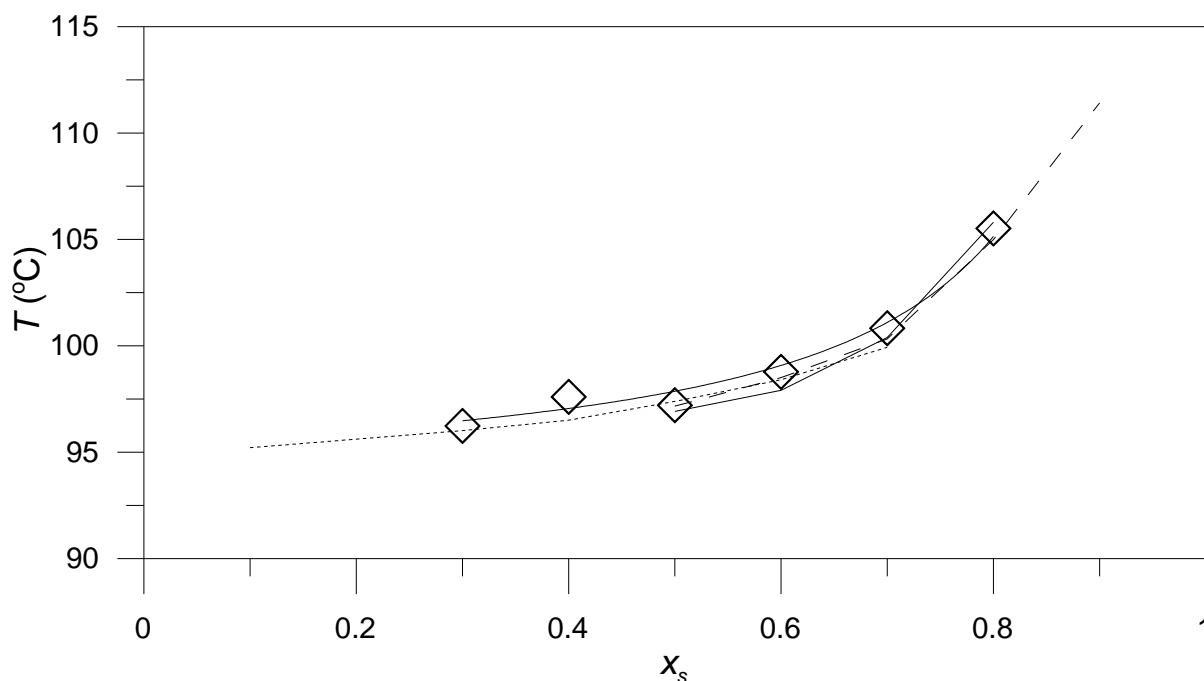


Figura 4.4. Comparação entre temperatura de ebulição de soluções de sacarose experimental (símbolos) e da literatura (linhas). Linha com traços curtos: KERN (1980); linha sólida: OLIVEIRA *et al.* (2008); linha com traços longos: RODRIGUESA *et al.* (2010).

As Figuras 4.5 e 4.6 reportam os resultados de temperatura de ebulição de melaço experimentais nas diferentes pressões examinadas e os valores da mesma variável estimados com o modelo baseado no diagrama de Dühring (Equação 3.13 com coeficientes reportados na Tabela 4.2). Em ambas as figuras, as quais apresentam dados em diferentes faixas de pressão, observa-se o incremento exponencial da temperatura das soluções aquosas de melaço com o aumento da fração mássica de sólidos totais. Este comportamento era teoricamente esperado, visto que o melaço é constituído de $\approx 41\%$ de sólidos solúveis não voláteis, que causam a elevação da temperatura para que se restabeleça o equilíbrio líquido-vapor.

Baseado no valor do coeficiente de determinação, estimado a partir dos valores experimentais e calculados de T_m , conclui-se que o modelo baseado no diagrama de Dühring reproduz aproximadamente 99,7 % da variação de temperatura em função das alterações nos fatores investigados. Este fato explica a ampla divulgação da regra de Dühring como ferramenta gráfica válida em livros textos de engenharia química para a correta estimativa de EPE em cálculos de

dimensionamento de evaporadores (e.g.; BLACKADDER e NEDDERMAN, 1982; MCCABE *et al.*, 2005).

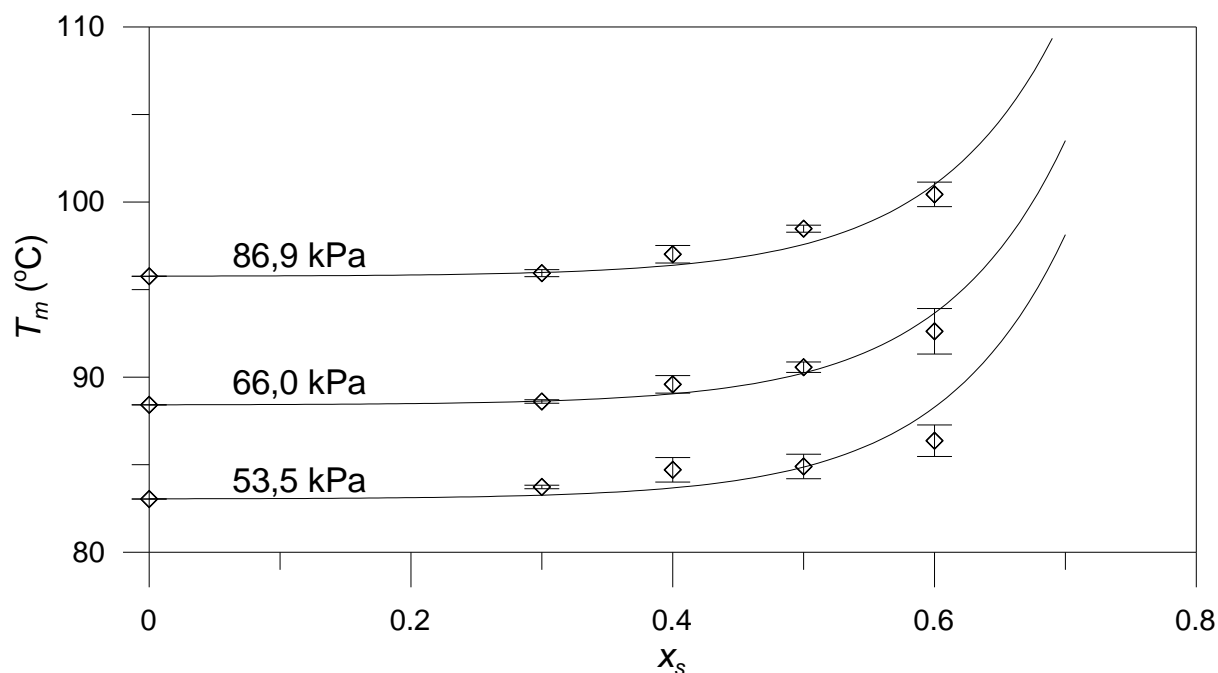


Figura 4.5. Temperatura de ebulição de soluções aquosas de melaço de soja a diferentes pressões em função de frações mássicas de sólidos totais. Símbolos: valores experimentais; linhas sólidas: calculados com a Equação (3.13) com parâmetros definidos na Tabela 4.2.

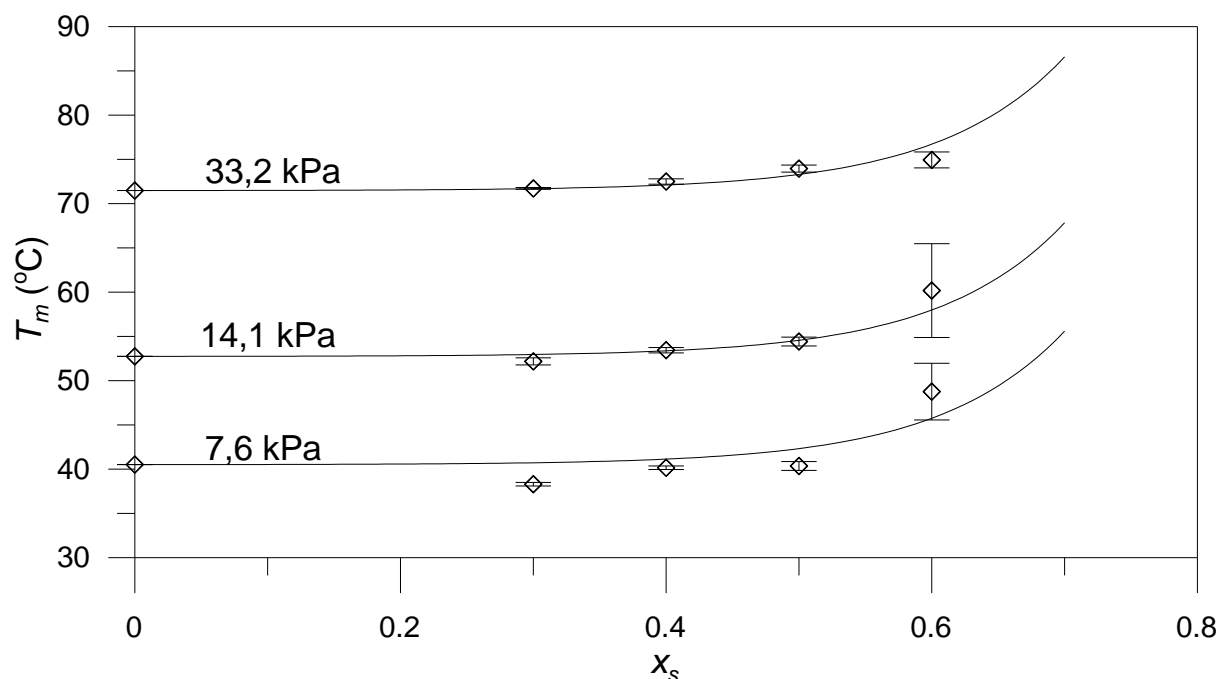


Figura 4.6. Temperatura de ebulição de soluções aquosas de melaço de soja a diferentes pressões em função de frações mássicas de sólidos totais. Símbolos: valores experimentais; linhas sólidas: calculados com a Equação (3.13) com parâmetros definidos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Coeficientes dos modelos para estimativa da temperatura de ebulição do melaço de soja.

Parâmetros	Equação (3.13)	Parâmetros	Equação (3.14)
α_{1a}	$9,24 \times 10^{-3}$	β_1	0,04
α_{1b}	10,57	β_2	1,0
α_2	1,0	β_3	10,5
—	—	β_4	-0,26

A fim de verificar a validade do modelo empírico de CAPRISTE e LOZANO (1988) os mesmos resultados experimentais de temperatura de ebulição de melaço apresentados anteriormente são novamente reportados nas Figuras 4.7 e 4.8, e comparados com valores gerados pela Equação (3.14). Os coeficientes ajustados desta correlação empírica são encontrados na Tabela 4.2.

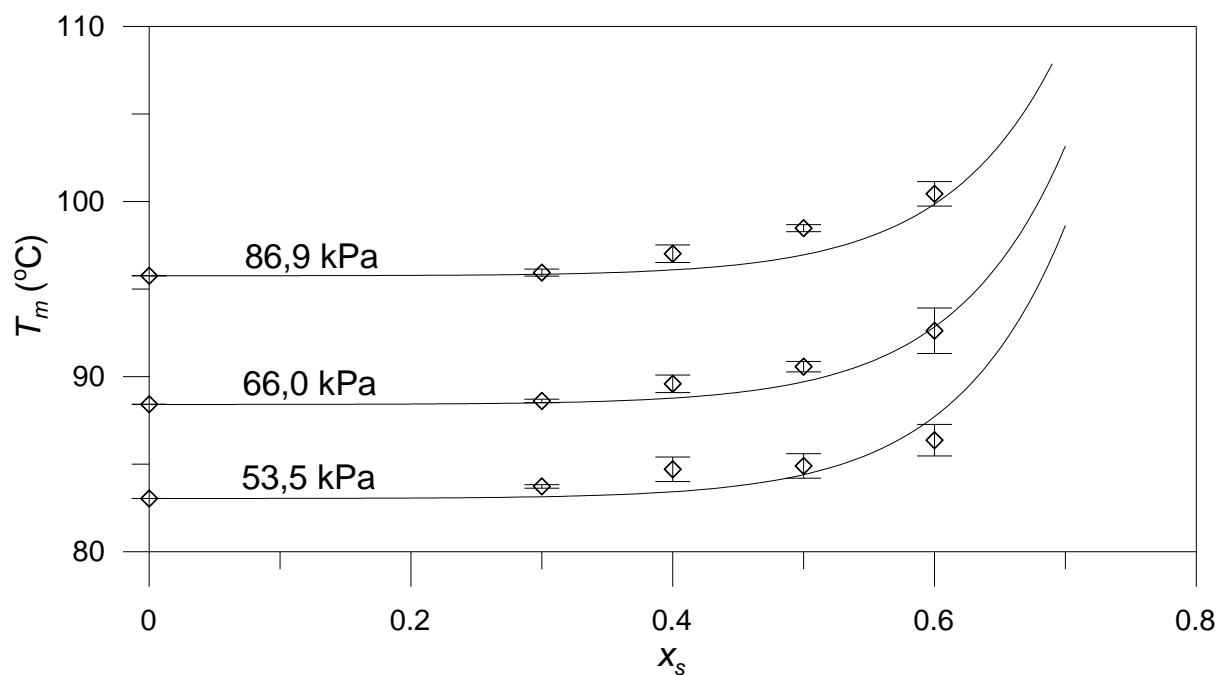


Figura 4.7. Comparação entre valores experimentais (símbolos) e calculados (linha sólida) (Equação 3.14) de temperatura de ebulição de melaço de soja em função de frações mássicas de sólidos totais, a pressões entre 53,5 e 86,9 kPa.

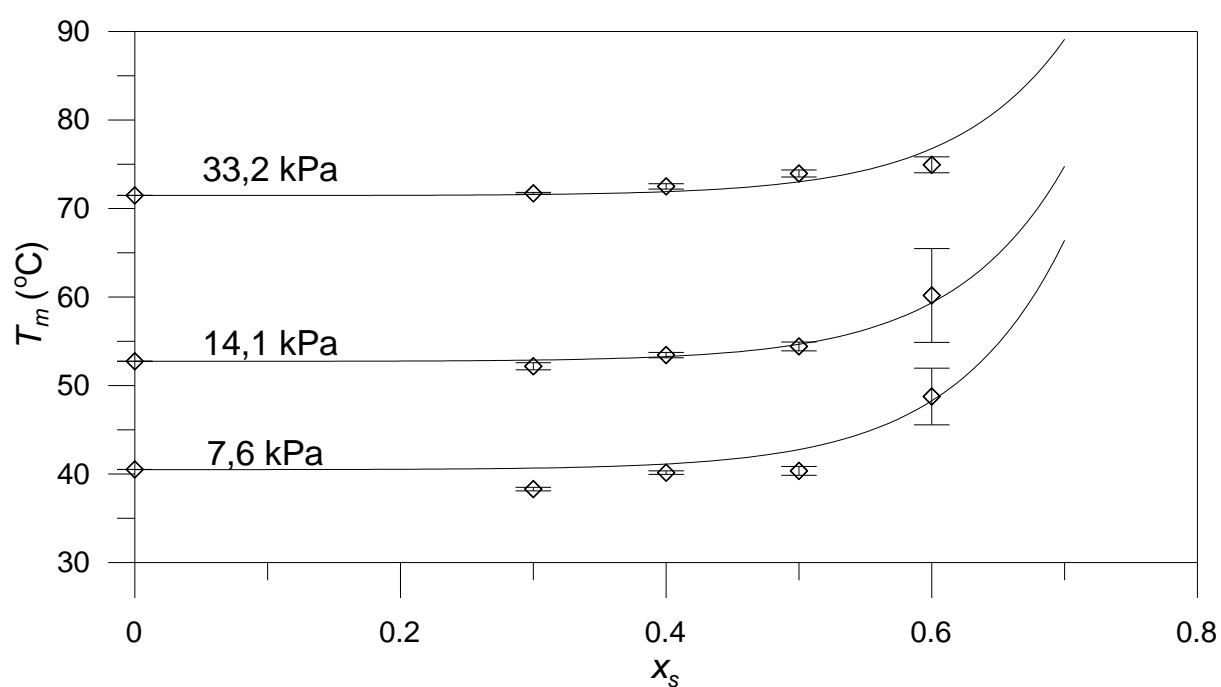


Figura 4.8. Comparação entre valores experimentais (símbolos) e calculados (linha sólida) (Equação 3.14) de temperatura de ebulição de melaço de soja em função de frações mássicas de sólidos totais, a pressões entre 7,6 e 33,2 kPa.

Desvios apenas residuais, confirmados por um valor de R^2 igual a 0,9977, são notados nas Figuras 4.7 e 4.8, quando comparados valores experimentais e estimados de T_m . Esta consistência do modelo de CAPRISTE e LOZANO (1988) foi já confirmada na literatura para sistemas análogos (OLIVEIRA *et al.*, 2008; RODRIGUESA *et al.*, 2010).

4.3. CALOR ESPECÍFICO DO MELAÇO DE SOJA

Todos os valores de calor específico de soluções aquosas de melaço de soja determinados pelo método da mistura envolveram experimentos de troca térmica em um calorímetro com capacidade calorífica aparente média de $81,8 \pm 9,3 \text{ J } ^\circ\text{C}^{-1}$. Este valor representa a quantidade de calor transferida para o calorímetro e foi estimado como a média de 20 ensaios de troca térmica entre aproximadamente 0,1 kg de água a $\approx 70^\circ\text{C}$ e uma massa análoga de água a temperatura ambiente ($\approx 24^\circ\text{C}$). Os valores de C_c dos ensaios individuais são reportados na Figura 4.9.

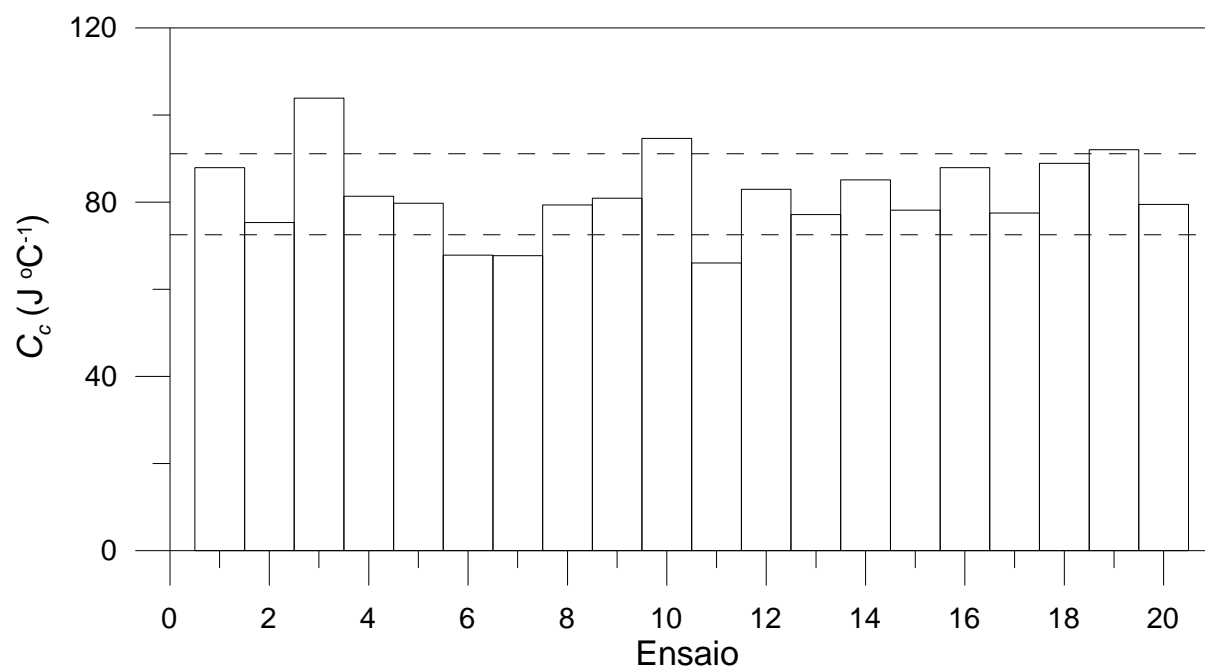


Figura 4.9. Capacidade calorífica do calorímetro utilizado nos experimentos de troca térmica para determinação do calor específico do melaço. Barras: valores de C_c dos ensaios individuais; linhas tracejadas: $81,8 \pm 9,3 \text{ J } ^\circ\text{C}^{-1}$.

A Figura 4.10 apresenta o calor específico médio experimental do melaço com diferentes frações mássicas de sólidos totais. Observa-se que o modelo proposto na secção 3.2.2, representado pela Equação (3.17) com C_{p_s} igual a $2201 \text{ J kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, descreve corretamente a variação da propriedade investigada em soluções de melaço com diferentes diluições ($R^2=0,995$). Uma comparação grosseira do valor do parâmetro ajustável do modelo (i.e.; calor específico da mistura de componentes do melaço livre de água) com os calores específicos dos carboidratos solúvel (sacarose) (SIQUEIRA *et al.*, 2008; MANTOVANI, 2013) e insolúvel (celulose) encontrados em maior proporção no melaço corrobora a validade dos dados reportados na Figura 4.10. Em outras palavras, o valor de C_p da sacarose e da celulose, respectivamente iguais a $1251 \text{ J kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (PERRY & CHILTON, 1986) e $1550 \text{ J kg}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (SIQUEIRA, 2014), são bem inferiores ao calor específico da água pura e não muito distantes do valor de C_{p_s} encontrado nesta investigação. Cabe lembrar que o melaço é uma mistura complexa de polissacarídeos (rafinose, estaquiose, glicose, frutose, galactose, hemicelulose e os carboidratos já citados).

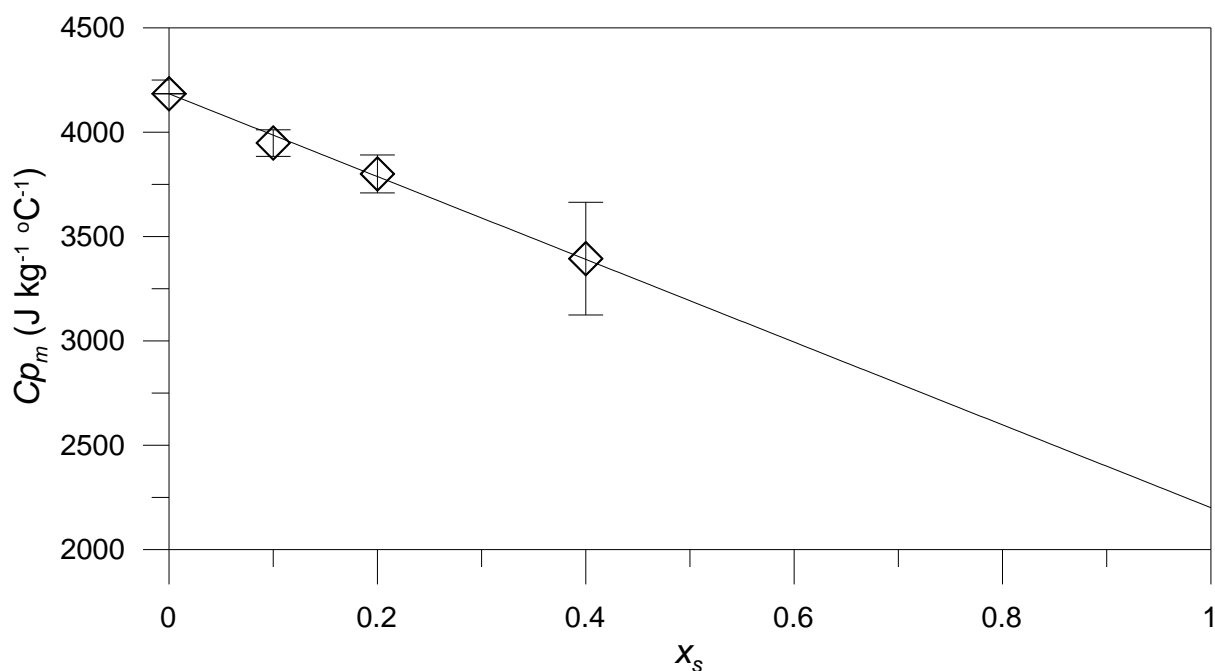


Figura 4.10. Calor específico do melaço determinado experimentalmente (símbolos com barras de erro) e estimados com a Equação (3.17) (linha sólida).

4.4. DENSIDADE MELAÇO DE SOJA

Os resultados de densidade do melaço de soja obtidos o aplicar-se o princípio do tubo em U oscilante são reportados na Figura 4.11 para diferentes temperaturas e frações mássicas de sólidos totais.

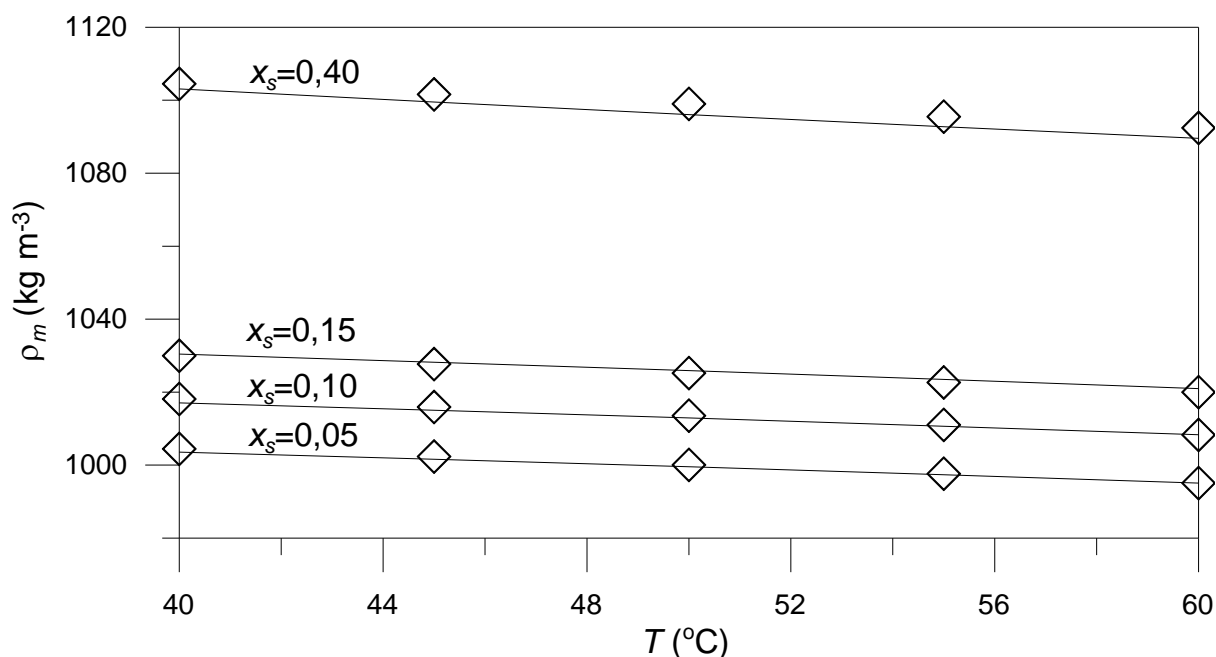


Figura 4.11. Densidade de soluções de melaço de soja em função da temperatura para diferentes frações mássicas de sólidos totais. Símbolos: resultados experimentais; linhas sólidas: resultados obtidos com a Equação (3.25) com $b_1=1432,03$, $b_2=-3,39$ e $b_3=1,95 \times 10^{-2}$.

O efeito da temperatura sobre a densidade é bem estabelecido na literatura e é essencialmente ocasionado pela contração/expansão do volume da amostra devido a modificação do fator em questão. Devido a este aspecto, assim como esperado, a densidade de todas as soluções de melaço examinadas é reduzida com o aumento da temperatura e conseqüente incremento do volume da amostra.

É conhecido que as densidades dos carboidratos solúveis e insolúveis que basicamente constituem o melaço de soja livre de água são em geral bem superiores as da água. Por exemplo, a densidade da sacarose é aproximadamente igual a $1587,1 \text{ kg m}^{-3}$ (ASADI, 2007), enquanto que a da celulose é de 1500 kg m^{-3} (MWAIKAMBO & ANSELL, 2001). Por conseqüência, soluções de melaço com maior concentração de sólidos tendem a apresentar maior densidade. De fato, observa-se

na Figura 4.11 que na medida que soluções mais concentradas foram examinadas para determinação de densidade, valores maiores desta propriedade foram encontrados.

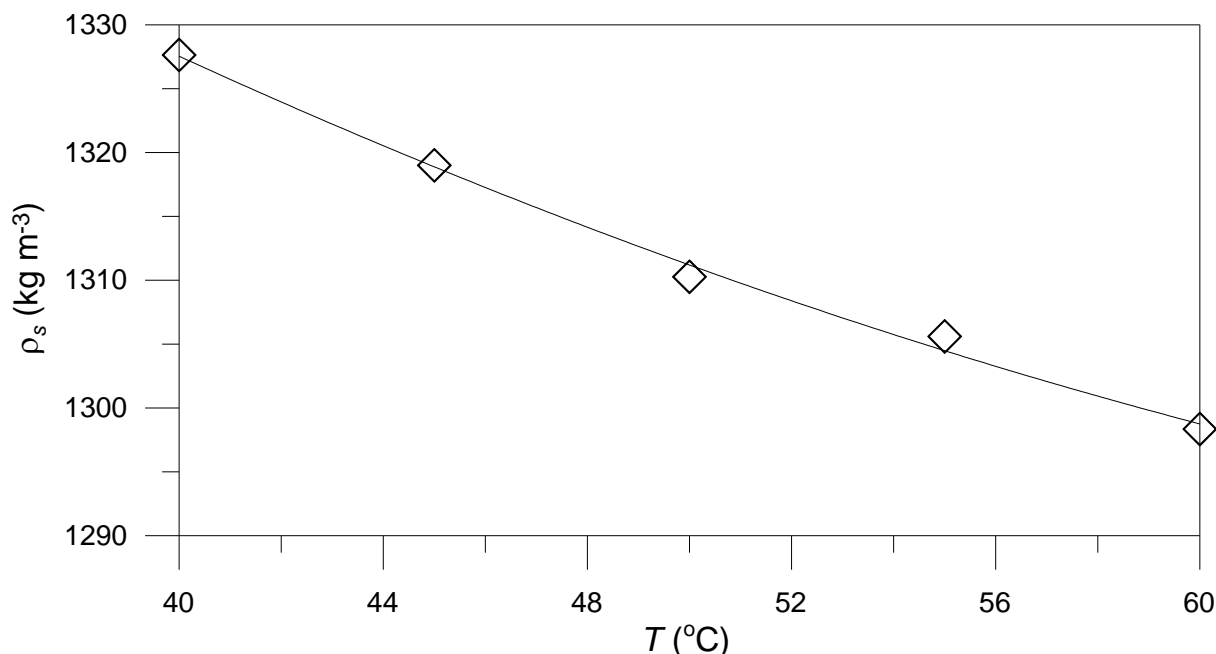


Figura 4.12. Dependência da densidade da mistura de matéria livre de água no melaço (sólidos totais) com a temperatura.

A Figura 4.11 também evidencia que a Equação (3.25), com coeficientes $b_1=1432,03$, $b_2=-3,39$ e $b_3=1,95 \times 10^{-2}$ ajustados aos dados de ρ_s reportados na Figura 4.12 e a densidade da água estimada pela Equação (4.4), explica mais de 99% da variação de densidade do melaço devido a modificações nos fatores considerados ($R^2 > 0,99$).

$$\rho_a = 997,18 + 3,14 \times 10^{-3}T - 3,76 \times 10^{-3}T^2 \quad (4.4)$$

4.5. CONCENTRAÇÃO DE MELAÇO DE SOJA POR EVAPORAÇÃO EM EVAPORADOR BATELADA DE SIMPLES EFEITO

A Tabela 4.3 reporta as condições de operação adotadas em dois ensaios de concentração de melaço por evaporação. A diferença essencial entre os ensaios é que o segundo foi feito sob vácuo, a uma temperatura da manta de aquecimento do

sistema reduzida de aproximadamente 154 para 121 °C. Devido ao menor calor transferido para o balão, o tempo do ensaio 2 foi prolongado de 5100 para 7200 s.

Tabela 4.3. Condições de operação para os experimentos de concentração de melaço em evaporador esférico de simples efeito com volume interno igual a 125 mL (raio igual a 0,031 m).

Variável	Ensaio 1	Ensaio 2
t (s)	5100	7200
m_m inicial (kg)	0,05031	0,05903
x_s inicial	0,05	0,042
P (kPa)	85,2	32,5
T_{ma} (°C)	154 ± 22	121 ± 8

As Figuras 4.13 a 4.16 e 4.17 a 4.20 reportam dados cinéticos experimentais e calculados dos ensaios 1 e 2, respectivamente. Em especial, as Figuras 4.13 e 4.17 demonstram o incremento da fração mássica de sólidos com o passar do tempo. De fato, a diminuição da pressão e da temperatura da manta teve um efeito significativo sobre a concentração de sólidos final do melaço, isto é, no caso do ensaio 1 a fração mássica média obtida foi de aproximadamente 0,35, enquanto que no ensaio 2 um valor de x_s médio da ordem de apenas 0,25 foi encontrado, apesar do tempo mais longo de evaporação. Essencialmente a redução da pressão e da temperatura do meio aquecedor é responsável por uma queda do coeficiente global de troca térmica dado pela Equação (4.5), e por consequência uma menor taxa de transferência de calor e de evaporação. Este particular aspecto da investigação será evidenciado na seqüência.

$$U = \frac{F_v \Delta H_v}{A(T_{ma} - T)} \quad (4.5)$$

Na Equação (4.5), F_v representa a massa de evaporado removida do balão em intervalos regulares de 300 s, ΔH_v é o calor latente de vaporização da água na temperatura de ebulição do melaço, A é a área variável de transferência de calor

dada pela Equação (3.30), T_{ma} é a temperatura da manta de aquecimento e T é a temperatura do melaço.

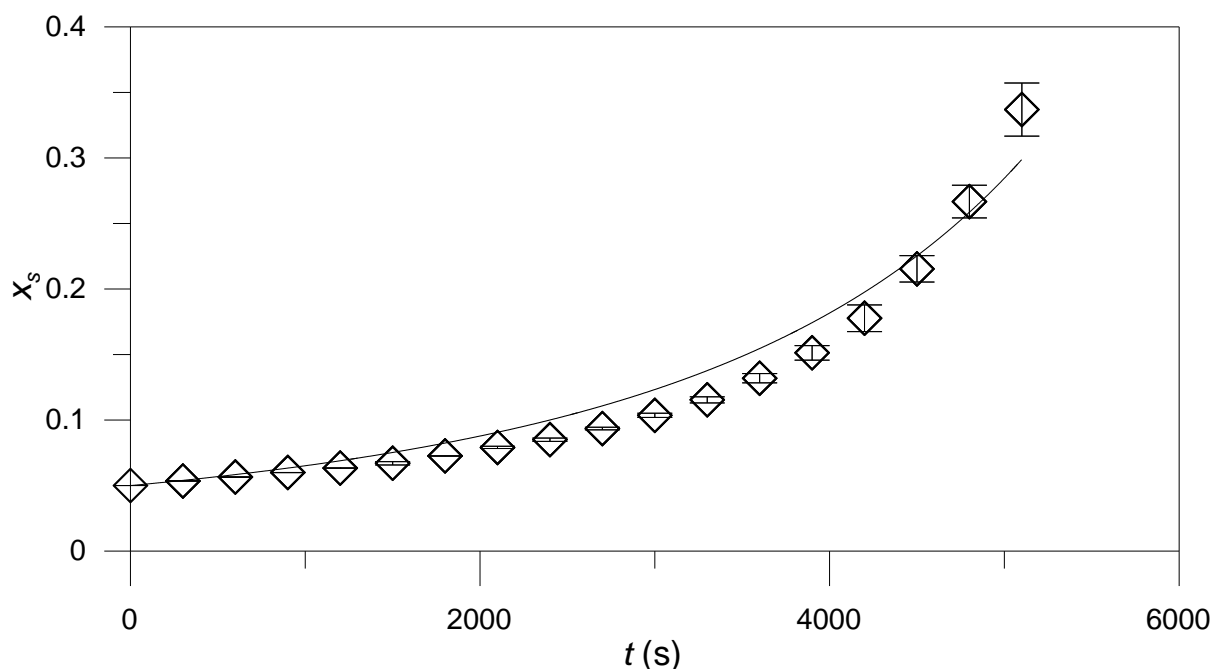


Figura 4.13. Variação experimental (símbolos) e calculada (linha sólida) da fração mássica de sólidos totais no melaço nas condições pseudo-estacionárias do ensaio 1 de evaporação.

Pelas mesmas razões apresentadas no parágrafo anterior, houve uma redução maior de massa de melaço no interior da câmara esférica de evaporação do ensaio 1 (comparar Figuras 4.14 e 4.18). Como o nível de líquido é estimado a partir do volume de solução (Equação 3.31), que por sua vez é a razão entre a massa de solução e a densidade, também no ensaio 1 observou-se um menor nível de melaço residual no balão (comparar Figuras 4.15 e 4.19). No entanto, as diferenças notáveis de temperatura de ebulição nos ensaios 1 e 2 reportados respectivamente nas Figuras 4.16 e 4.20 são obviamente fruto da adoção de diferentes pressões. Como esperado a redução de pressão no ensaio 2 provocou o abaixamento da temperatura de ebulição do melaço.

Um aspecto de grande relevância nas Figuras 4.13 a 4.20 dizem respeito ao desempenho do modelo matemático para simulação da operação de evaporação (Equações 3.25 a 3.28). Para ambos os conjuntos de condições operacionais dos

ensaios 1 e 2, o modelo reproduziu corretamente a variação das respostas de interesse com o tempo de evaporação.

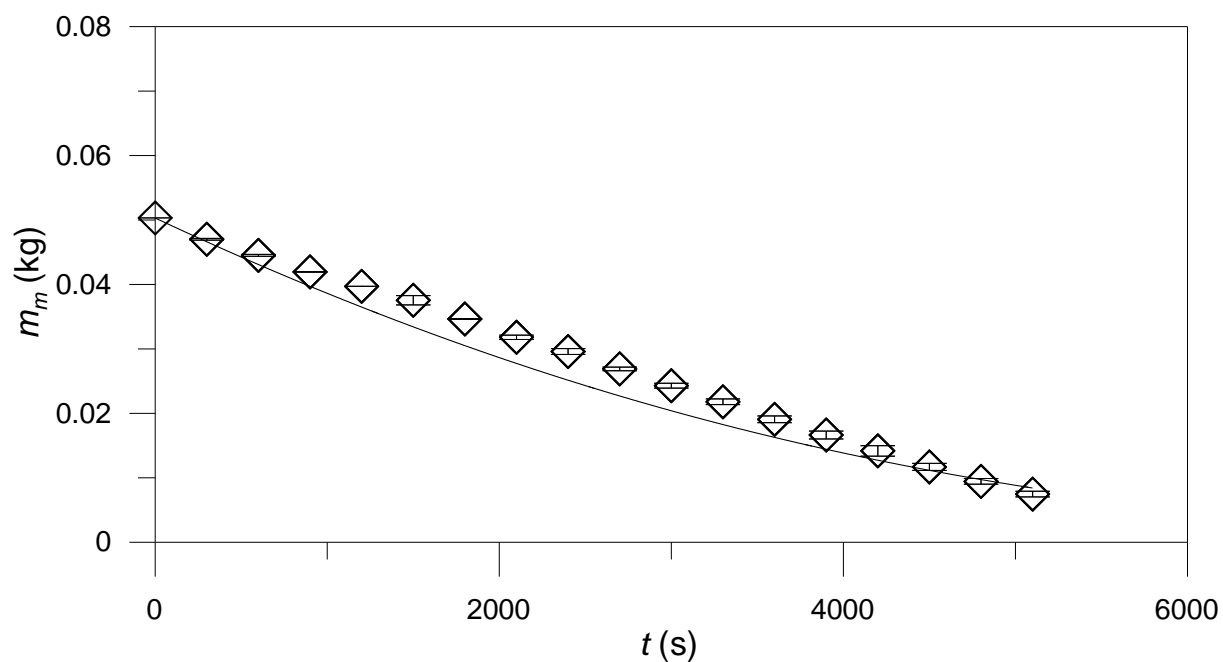


Figura 4.14. Variação experimental (símbolos) e calculada (linha sólida) da massa de melão ao interno do balão nas condições pseudo-estacionárias do ensaio 1 de evaporação.

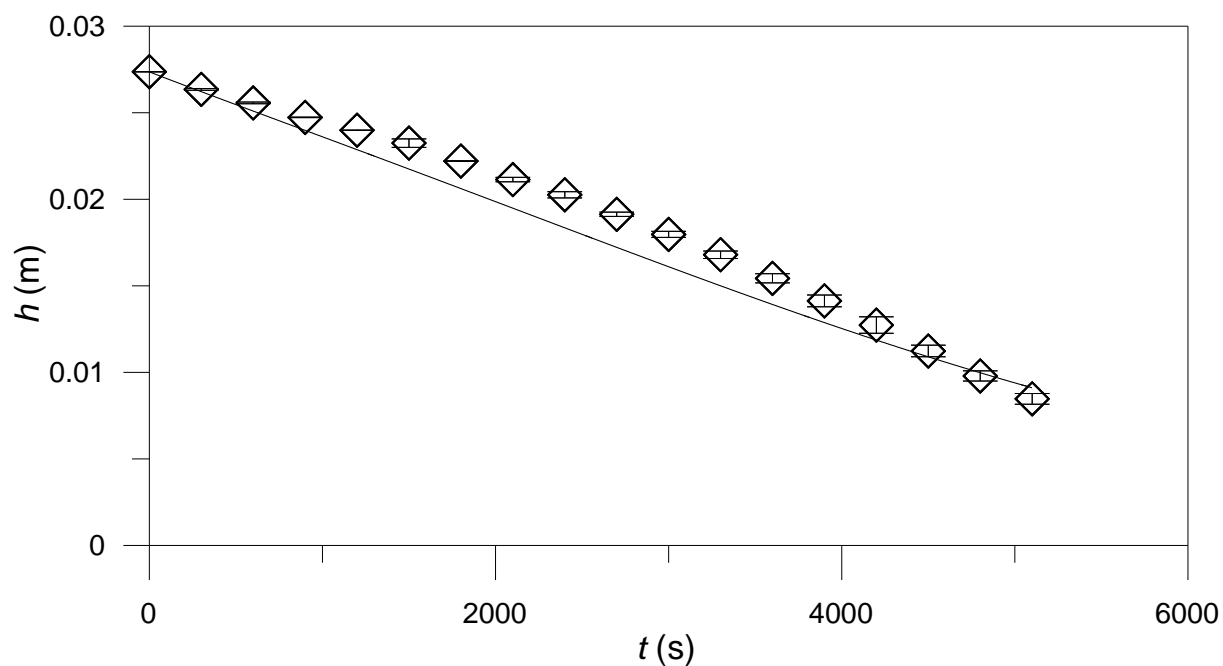


Figura 4.15. Variação experimental (símbolos) e calculada (linha sólida) do nível de melaço ao interno do balão nas condições pseudo-estacionárias do ensaio 1 de evaporação.

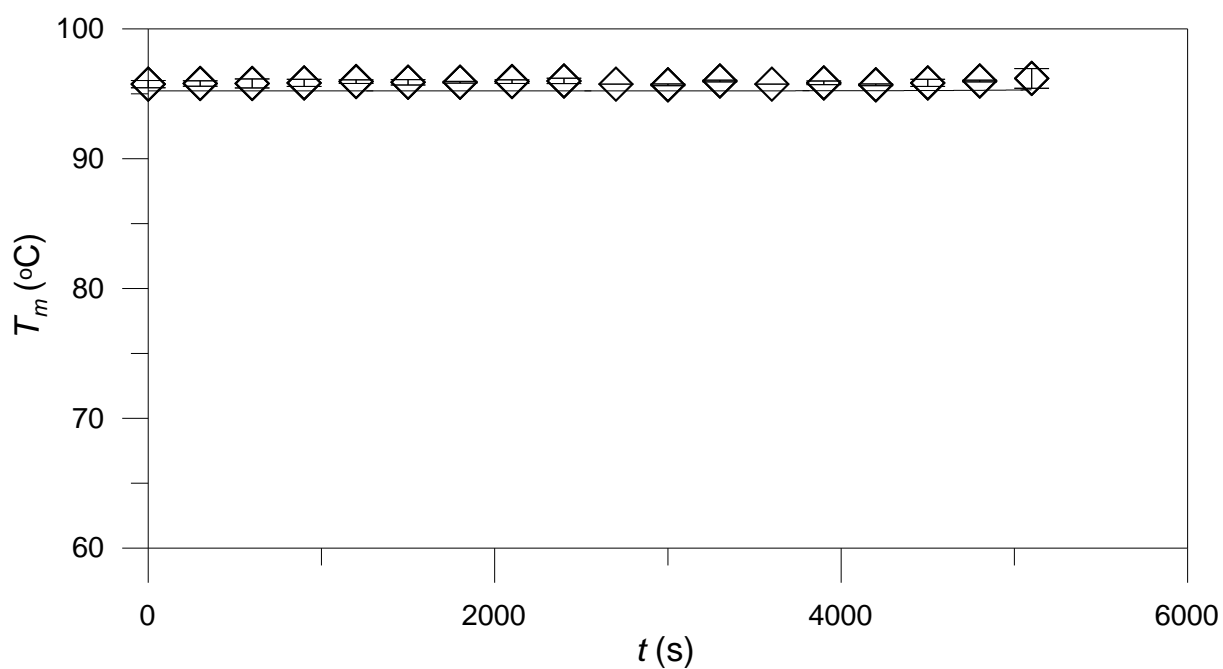


Figura 4.16. Temperatura de ebulição experimental (símbolos) e calculada (linha sólida) do melaço nas condições pseudo-estacionárias do ensaio 1 de evaporação.

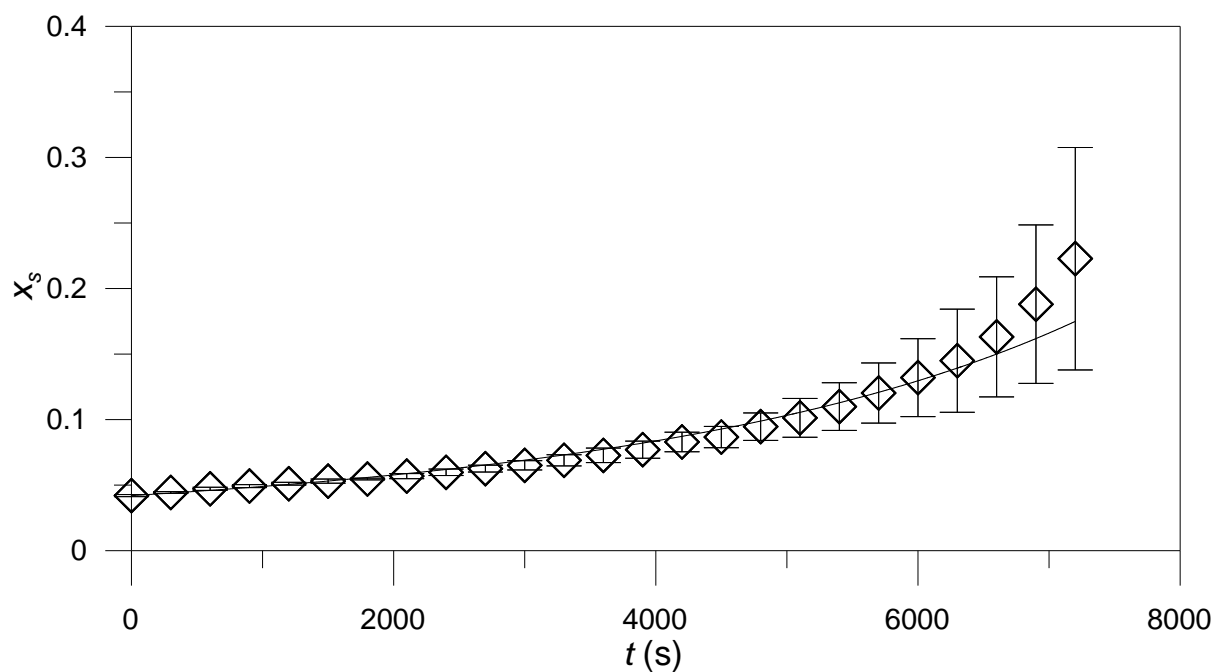


Figura 4.17. Variação experimental (símbolos) e calculada (linha sólida) da fração mássica de sólidos totais no melaço nas condições pseudo-estacionárias do ensaio 2 de evaporação.

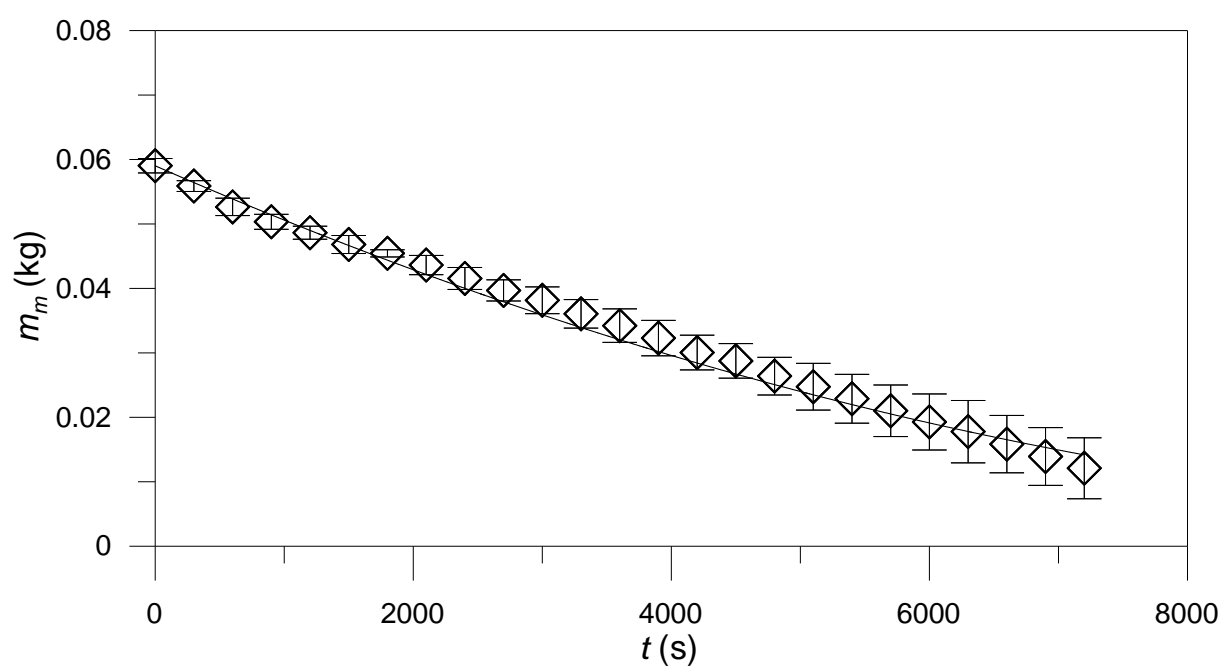


Figura 4.18. Variação experimental (símbolos) e calculada (linha sólida) da massa de melaço ao interno do balão nas condições pseudo-estacionárias do ensaio 2 de evaporação.

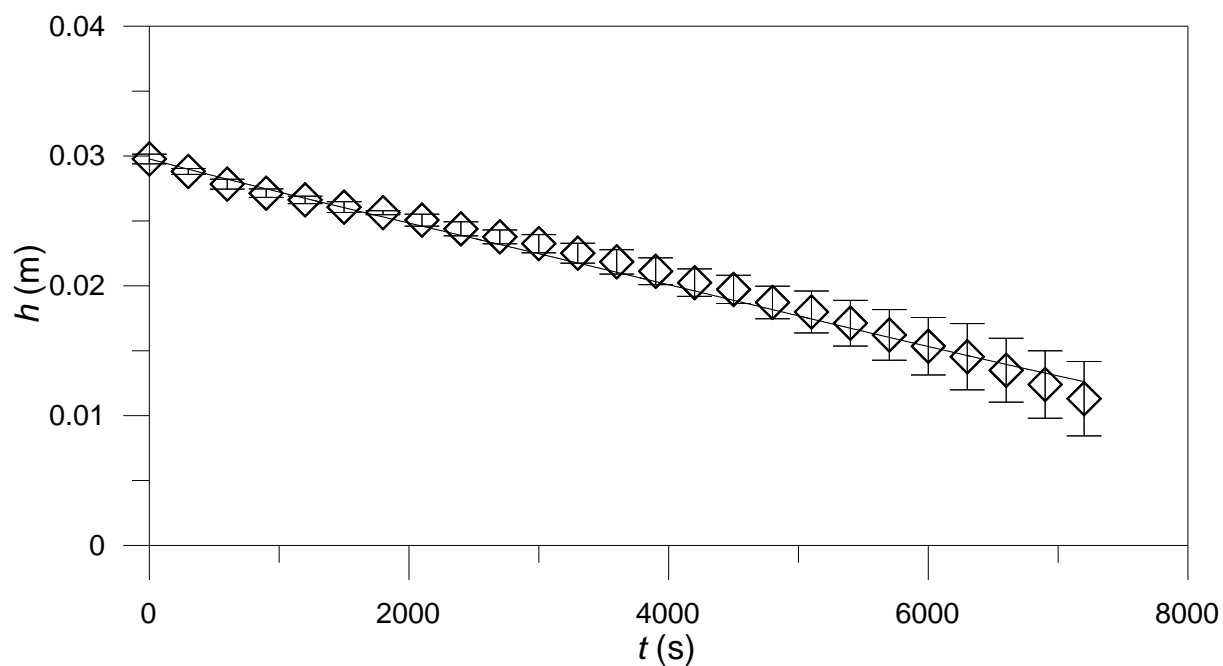


Figura 4.19. Variação experimental (símbolos) e calculada (linha sólida) do nível de melaço ao interno do balão nas condições pseudo-estacionárias do ensaio 2 de evaporação.

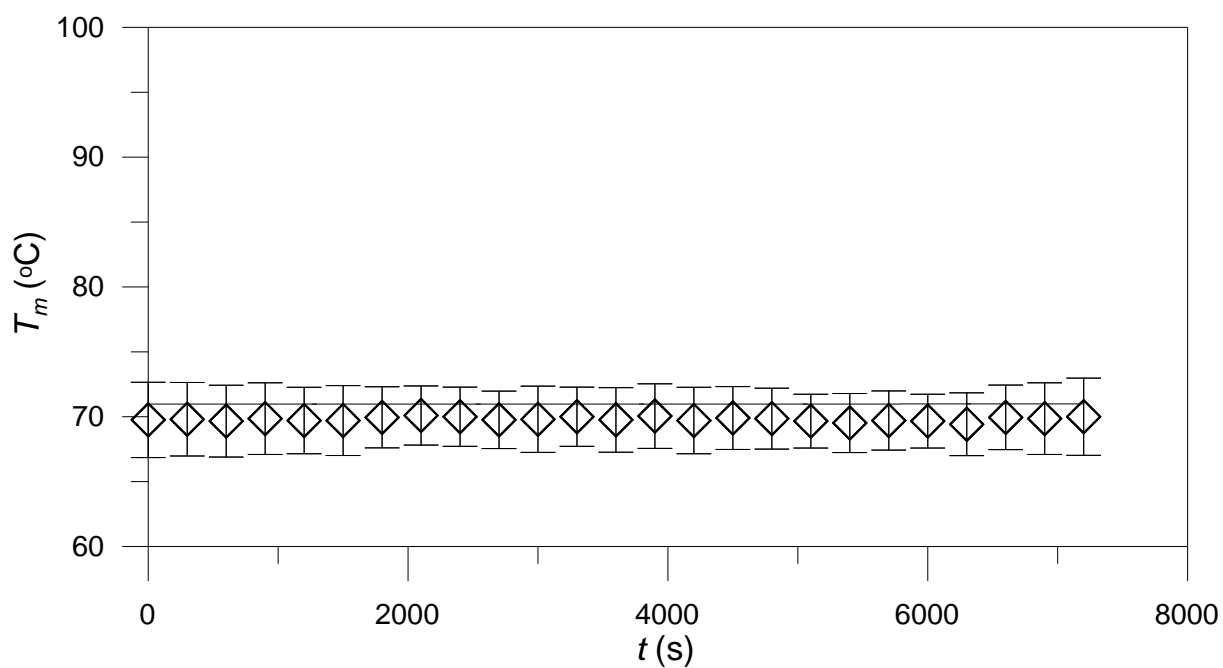


Figura 4.20. Temperatura de ebulição experimental (símbolos) e calculada (linha sólida) do melaço nas condições pseudo-estacionárias do ensaio 2 de evaporação.

Ainda em relação ao modelo, é particularmente interessante ressaltar que as simulações dos ensaios 1 e 2 foram feitas com coeficientes globais ajustados de troca térmica iguais a 91 e 71 J s⁻¹ m⁻² °C⁻¹, respectivamente. Os ajustes foram feitos com o método Simplex de modo a minimizar a soma do quadrado das diferenças entre frações mássicas de sólidos totais experimentais e calculadas.

Como havia sido mencionado anteriormente a redução combinada da pressão e da temperatura do meio aquecedor (manta elétrica) no ensaio 2 foi responsável pela diminuição de U . Este parâmetro também foi calculado com a Equação (4.5) e gerou os valores reportados na Figura 4.21 (ensaio 1) e 4.22 (ensaio 2). Em ambos os casos, o valor ajustado não somente apresenta a mesma ordem de magnitude dos valores experimentais, mas também está dentro da faixa de erro de cálculo do coeficiente. A incerteza nos coeficientes U reportados nas Figuras 4.21 e 4.22 são atribuídas a variações na temperatura da manta entre as réplicas de cada ensaio e no caso do ensaio 1 devido ao fluxo intermitente de condensado coletado para medida indireta da vazão do vapor entre intervalos regulares de 300 s. De qualquer forma, a proximidade entre os valores de U ajustados e determinados pela Equação (4.5) é um ulterior elemento de confirmação da validade do modelo de evaporação proposto.

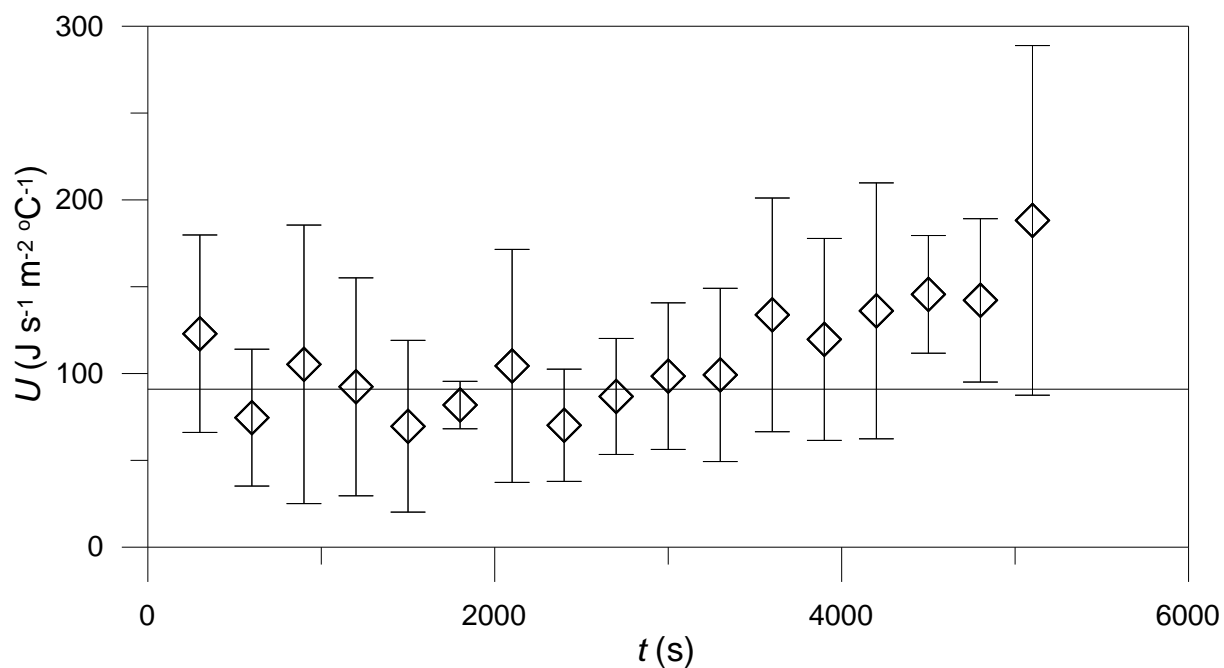


Figura 4.21. Coeficiente global de troca térmica determinado com a Equação (4.5) (símbolos com barra de erros) e ajustado (linha sólida) para as condições do ensaio 1.

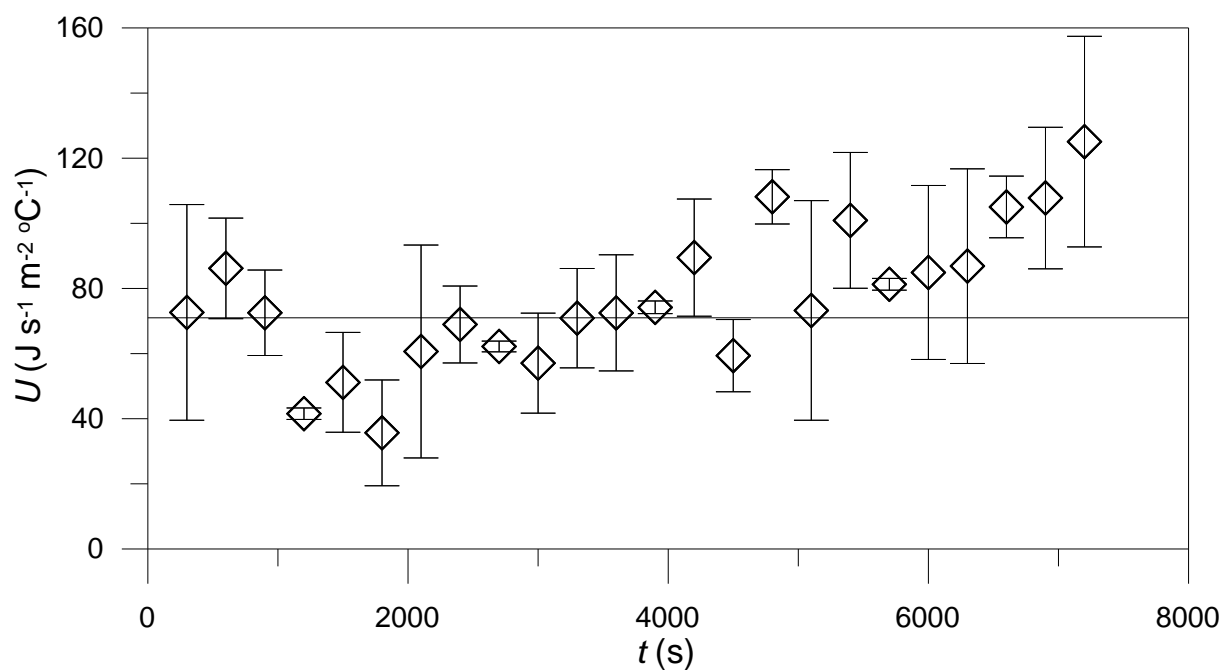


Figura 4.22. Coeficiente global de troca térmica determinado com a Equação (4.5) (símbolos com barra de erros) e ajustado (linha sólida) para as condições do ensaio 2.

CONCLUSÕES

Através da caracterização físico-química do melaço de soja é possível perceber que o processo aplicado na indústria processadora de soja é eficiente, já que os valores de gorduras e proteínas presentes no produto são baixos. Com a caracterização também ressalta-se o que é encontrado na literatura sobre os maiores componentes do melaço, a água e carboidratos. O valor de sólidos totais é condizente com outras literaturas, assim as propriedades termofísicas deste estudo podem ser apresentadas em função dessa concentração.

Os resultados experimentais de temperatura de ebulição do álcool etílico, acetona e soluções de sacarose em diversas concentrações, em comparação com valores calculados através da equação de Antoine e da literatura, foram devidamente reproduzidos, validando o ebulliômetro e a técnica empregada para medidas do ponto de ebulição do melaço.

Nos cálculos da elevação do ponto de ebulição do melaço, tanto a aplicação do modelo baseado no diagrama de Dühring, quanto o modelo empírico de CAPRISTE e LOZANO (1988) obtiveram um alto coeficiente de determinação, logo os modelos são adequados para estimativas da EPE. O aumento exponencial da temperatura das soluções com o aumento da fração mássica de sólidos totais, reportado na literatura, foi observado.

O modelo proposto para descrever a variação do calor específico em soluções de melaços com diferentes diluições também é considerado coerente. A comparação com dados da literatura de calor específico da sacarose e celulose são fundamentais para validação do modelo.

A densidade do melaço é reduzida com o aumento da temperatura, e soluções de melaço com maior concentração de sólidos totais tendem a apresentar maior densidade. Dessa forma, é proposta uma equação que descreva a dependência da densidade da fração mássica de sólidos totais do melaço com a temperatura.

Na simulação de operação de concentração do melaço por evaporação é evidenciado uma redução maior de massa do melaço no ensaio 1 (pressão atmosférica) do que no ensaio 2 (sob vácuo) devido a uma queda do coeficiente global de troca térmica. Houve redução da temperatura de ebulição do melaço no

ensaio 2 devido a aplicação do vácuo. Apesar das condições operacionais dos ensaios serem diferentes, o modelo reproduziu corretamente a variação das respostas de interesse com o tempo de evaporação dos dois ensaios.

Por fim, os resultados foram satisfatórios já que os modelos propostos reproduziram corretamente a variação de cada propriedade termofísica.

REFERÊNCIAS

AOAC. **Official methods of analysis**, 18 ed., Gaithersburg, Maryland, 2005.

ALVARADO, J. D.; ROMERO, C. H. Physical properties of fruits-I-II: density and viscosity of juices as functions of soluble solids and content and temperature. **Latin American Applied Research**, v. 19, p. 15-21, 1989.

ALVES, L. S. **Estudo de processo de clarificação de óleo de milho nos modos batelada e contínuo**. 84 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2013.

ANTON PAAR. **Instruction Manual: DMA 4100 M, DMA 4500 M, DMA 5000 M**. Austria: Anton Paar, 2012.

ASADI, M. **Beet-Sugar Handbook**. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2007.

AZOUBEL, P. M.; CIPRIANI, D. C.; EL-AOUAR, A. A.; ANTONIO, G. C.; MURR, F. E. X. Effect of concentration on the physical properties of cashew juice. **Journal of Food Engineering**, v. 66, p. 413-417, 2005.

BARBOSA, V. C.; GARCIA-ROJAS, E. E.; COIMBRA, J. S. R.; CIPRIANO, P. A.; OLIVEIRA, E. B.; TELIS-ROMERO, J. Thermophysical and rheological properties of dulce de leche with and without coconut flakes as a function of temperature. **Food Sci. Technol, Campinas**, v. 33, n. 1, p. 93-98, 2013.

BERK, Z. Technology of production of edible flours and protein products from soybeans. **FAO Agricultural Services Bulletin**, Roma, n. 97, 1992.

BLACKADDER, D. A.; NEDDERMAN, R. M. **Manual de operações unitárias**. São Paulo: Hemus, 1982.

BRASIL. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO (Mapa). **Métodos analíticos para controle de alimentos para uso animal**. Secretaria de Defesa Agropecuária. Portaria nº 108, de 04 de setembro de 1991. Brasília: Diário Oficial da União, 1991.

CASTRO, S. S. **Avaliação experimental e modelagem da elevação do ponto de ebulição do leite adicionado de sacarose**. 119 f. Tese (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2006.

CASTRO, S. B.; ANDRADE, S. A. **Tecnologia do açúcar**. Recife: Ed. Universitária da UFPE, 2007.

CAPRISTE, G. H.; LOZANO, J. E. Effect of concentration and pressure on the boiling point rise of apple juice and related sugar solutions. **Journal of Food Science**, v. 53, n. 3, p. 865–895, 1988.

CHEN, C. S. Thermodynamic analysis of the freezing and thawing of foods: enthalpy and apparent specific heat. **Journal of Food Science**, v. 50, n. 4, p. 1158-1162, 1985.

CHOI, Y.; OKOS, M. R. Effects of temperature and composition on thermal properties of foods. **Food Engineering and Process Applications**, v. 1, p. 93–103, 1986.

Companhia Nacional de Abastecimento - CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos - Safra 2013/2014**, v. 1, n. 8, Brasília, 2014.

Companhia Nacional de Abastecimento - CONAB. **Acompanhamento da safra brasileira de grãos - Safra 2014/2015**, v. 2, n. 4, Brasília, 2015.

Confederação da Agricultura e Pecuária do Brasil – CNA (2014). **[Valor bruto da produção agropecuária cresce 6,3 %]**. Disponível em: http://www.canaldoprodutor.com.br/sites/default/files/sut_vbp_abril2014.pdf> Acesso em: 05/05/2014.

CONSTENLA, D. T.; LOZANO, J. E.; CAPRISTE, G. H. Thermophysical properties of clarified apple juice as a function of concentration and temperature. **Journal of Food Science**, v. 54, n. 3, p. 663-668, 1989.

Departamento de Agricultura dos Estados Unidos – USDA (2014). **World Agricultural Supply and Demand Estimates**. WASDE. Disponível em: <<http://www.usda.gov/oce/commodity/wasde/latest.pdf>> Acesso em: 05/05/2014.

FERNANDES JÚNIOR, C. C. **Integração energética da etapa de extração de óleo de soja, utilizando a análise pinch**. 80 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2009.

FERREIRA, P. Pioneirismo mundial troca resíduos de soja por soluções. **Inovação em Pauta**, v. 3, p. 41-43, 2008.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípios das operações unitárias**. 2 ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 1982.

FRICKE, B. A.; BECKER, B. R. Evaluation of thermophysical property models for foods. **HVAC&R Research**, v. 7, n. 4, 2001.

GAVA, A. J. **Princípios de tecnologia de alimentos**. São Paulo: Nobel, 1998.

GUERRERO MANSO, P. **Processing and characterization of soy protein-based materials**. 149 f. Tese (PhD em Engenharia de Materiais Renováveis) – Departamento de Engenharia Química e Ambiental, Universidade do País Basco, San Sebastián, 2012.

HOFMANN, A. M. S. **Experimentos, modelagem, simulação e controle de uma operação contínua de secagem e resfriamento de soja (*Glycine max*) extrusada**. 65 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

HOLMAN, J. P. **Experimental methods for engineers**. 5 ed. New York: McGraw-Hill, 1989.

HWANG, M. P.; HAYAKAWA, K. A. Specific heat calorimeter for foods. **Journal of Food Science**, v. 44, n. 2, p. 435-448, 1979.

IBARZ, A.; CÁNOVAS, C. V. B. **Unit operations in food engineering**. Flórida: CRC Press, 2003.

IMCOPA IMPORTAÇÃO EXPORTAÇÃO E INDÚSTRIA DE ÓLEOS LTDA. Frederico José Busato Júnior. **Processo industrial de produção do farelo concentrado de soja e melado de soja**. PI0704760-6 A2, 30 novembro 2007, 28 julho 2009.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. **Fundamentos de transferência de calor e massa**. 4 ed., Rio de Janeiro: LTC Editora, 1998.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos físico-químicos para análise de alimentos**. 4 ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 2008.

JOHNSON, L. A.; MYERS, D. J.; BURDEN, D. J. Soy protein's history, prospectis in food. **Feed. Inform**, v. 3, p. 429-444, 1992.

KAZARIAN, E. A.; HALL, C. W. Thermal properties of grains. **Transactions of the ASAE**, v. 8, n. 1, p. 33-38, 1965.

KERN, D. Q. **Processos de transmissão de calor**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1980.

LAKY, B. Guidelines and helpful tips for perfect density measurement. **Brauwelt International**, v. 28, n. 4, p. 211-212, 2010.

LETTI, L. A. J.; KARP, S. G.; WOICIECHOWSKI, A. L.; SOCCOL, C. R. Ethanol production from soybean molasses by *Zymomonas mobilis*. **Biomass and Bioenergy**, v. 44, p. 80-86, 2012.

LEWIS, M. J. **Propiedades físicas de los alimentos y sus sistemas de procesado**. Zaragoza: Acribia Editorial, 1993.

LIMA, I. J. E.; QUEIROZ, A. J. M.; FIGUEIRÊDO, R. M. F. Propriedades termofísicas da polpa de umbu. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, n. 1, p. 31-42, 2003.

LOPES, K. S. **Avaliação da etapa de clarificação do óleo de soja através de planejamento composto central e investigação do potencial de melhoria energética no processamento da soja**. 156 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Térmicos e Químicos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

MACHADO, R. P. **Produção do etanol a partir do melaço de soja**. 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1999.

MANDARINO, J. M. G.; ROESSING, A. C. **Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos**. Londrina: Embrapa Soja, 2001.

MANTOVANI, D. **Estudo da recuperação e hidrólise de isoflavonas e carboidratos obtidos a partir do melaço de soja**. 143 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

MATUDA, T. G. **Estudo do congelamento da massa de pão: determinação experimental das propriedades termofísicas e desempenho de panificação**. 153 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 7 ed. New York: McGraw-Hill, 2005.

MISSÃO, M. R. Soja: Origem, classificação, utilização e uma visão abrangente do mercado. **Maringá Management: Revista de Ciências Empresariais**, v. 3, n. 1, p. 7-15, 2006.

MOHSENIN, N. N. **Thermal properties of food and agricultural materials**. New York: Science Publishers, 1980.

MONTELONGO, J.; CHASSY, B. M. MCCORD, J. D. *Lactobacillus salivarius* for conversion of soy molasses into lactic acid. **Journal of Food Science**, v.58, n. 4, p. 863-866, 1993.

MOLINE, S. W.; SAWDY, J. A.; SHORT, A. J.; RINFRET, A. P. Thermal properties of foods at low temperatures. **Food Technology**, v. 15, p. 228-231, 1961.

MORESI, M.; SPINOSI, M. Physical properties of concentrated apple juices. **Engineering Sciences in the Food Industry**, v. 1, 1984.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: iEditora, 2002.

MUNIZ, M. B.; QUEIROZ, A. J. M.; FIGUEIRÊDO, R. M. F.; DUARTE, M. E. M. Caracterização termofísica de polpas de bacuri. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 26, n. 2, 2006.

MWAIKAMBO, L. Y.; ANSELL, M. P. The determination of porosity and cellulose content of plant fibers by density methods. **Journal of materials science letters**, v. 20, p. 2095-2096, 2001.

NUNES, C. A. M. **Modelagem e avaliação de evaporadores de tríplice efeito para concentração de soda cáustica em estado estacionário**. 82 f. Dissertação

(Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2006.

OLIVEIRA, C. G. **Proposta de modelagem transiente para a clarificação de óleos vegetais – experimentos cinéticos e simulação do processo industrial**. 144 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

OLIVEIRA, G. A. **Modelagem e análise de um processo de cozimento de balas mastigáveis**. 69 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2006.

OLIVEIRA, G. A. **Propriedades termofísicas de mistura proteica resultante da hidrólise de subprodutos da indústria frigorífica**. 75 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, 2009.

OLIVEIRA, G. A.; NOGUEIRA, M. R. C.; BRUSAMARELLO, C. Z.; CORAZZA, M. L.; CORAZZA, F. A. A hybrid approach to modeling of an industrial cooking process of chewy candy. **Journal of Food Engineering**, v. 89, n. 3, p. 251-257, 2008.

OTTO, E. L. **Estudo da viabilidade de uma proposta experimental para a dessolventização do farelo de soja**. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

PEREIRA, E. A.; QUEIROZ, A. J. M.; FIGUEIREDO, R. M. F. Massa específica de polpa de açaí em função do teor de sólidos totais e da temperatura. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 6, n. 3, p. 526-530, 2002.

PERRY, R.; CHILTON, C. **Manual de engenharia química**. 5 ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1986.

PERRY, R.; GREEN, D. **Perry's chemical engineers' handbook**. 7 ed. Estados Unidos da América: McGraw-Hill Professional, 1997.

PIVATTO, R. S. **Desenvolvimento de um sistema de separação por aspiração de farelo de soja**. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba: 2013.

PROTEIN TECHNOLOGIES INTERNATIONAL INC. Doyle H. Waggle & Barbara A. Bryan. **Condensation soy molasses having isoflavones extraction**. US6083553 A, 5 junho 1998, 4 julho 2000.

QUEIROZ, G. M. **Determinação de propriedades termofísicas do pão tipo francês durante o processo de assamento**. 159 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

QURESHI, N.; LOLAS, A.; BLASCHEK, H. P. Soy molasses as fermentation substrate for production of butanol using *Clostridium beijerinckii* BA 101. **J. Ind. Microbiol. Biotechnol.**, v. 26, p. 290-295, 2001.

RAHMAN, M. S. **Food properties handbook**. 2 ed. Boca Raton: CRC Press, 2009.

RAMOS, A. M.; IBARZ, A. Density of juice and fruit puree as a function of soluble solids content and temperature. **Journal of Food Engineering**, v. 35, p. 57-63, 1998.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; SHERWOOD, T. K. **The properties of gases and liquids**. 3 ed. New York: McGraw-Hill, 1977.

RODRIGUES, F. T. **Diagramas experimentais de temperatura de ebulição e entalpia de soluções de extrato solúvel de erva-mate para modelagem e simulação do processo de concentração de sólidos por evaporação**. 66 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba: 2010.

RODRIGUESA, F. T.; CARDOZO-FILHO, L.; ZANOELO, E. F. Boiling point of aqueous solutions of mate (*Ilex Paraguariensis*): Modeling and simulation of a batch evaporator. **Biosystems Engineering**. p. 242-250, 2010.

SASSERON, J. L. **Avaliação de propriedades físicas e curvas de secagem, em camadas finas, de amêndoas de cacau (*Theobroma cacao* L.)**. 61 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa: 1984.

SILVA, C. R. **Remoção de galactooligossacarídeos em melaço de soja para obtenção de produtos de interesse industrial**. 60 f. Tese (Doctor Scientiae) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2010.

SILVA, N. M. C. **Propriedades termofísicas e comportamento reológico da polpa de jenipapo (*Genipa americana* L.)**. 56 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2008.

SIMÕES, M. R. **Propriedades termofísicas da polpa de manga**. 72 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

SIQUEIRA, I. S. **Influência da adição de polpas celulósicas de pinho e eucalipto na hidratação e comportamento mecânico de pastas de cimento**. 190 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro: 2014.

SIQUEIRA, P. F.; KARP, S. G.; CARVALHO, J. C.; STURM, W.; RODRÍGUEZ-LEÓN, J. A.; THOLOZAN, J. L.; SINGHANIA, R. R.; PANDEY, A.; SOCCOL, C. R. Production of bio-ethanol from soybean molasses by *Saccharomyces cerevisiae* at laboratory, pilot and industrial scales. **Biores. Technol.**, v. 99, p. 8156-8163, 2008.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução a termodinâmica da engenharia química**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SOUZA, D. **Estudo das propriedades físicas de polpas e néctares de pequenos frutos**. 171 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008a.

SOUZA, M. A. **Determinação das propriedades termofísicas de polpas de frutas tropicais: jaca (*Artocarpus Heterophilus Lamk.*) e umbu (*Spondias Tuberosa Arr. Cam.*)**. 65 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetininga, 2008b.

TECNAPE TECNOLOGIA EM DESIDRATAÇÃO LTDA. Ricardo Jambas Piovan. **Sistema e processo para produção de melaço de soja em pó desidratado**. PI0903240-1 A2, 28 agosto 2009, 10 maio 2011.

TELIS-ROMERO, J.; CABRAL, R. A. F.; KRONKA, G. Z.; TELIS, V. R. N. Elevation on boiling point of coffe extract. **Braz. J. Chem. Eng.**, v. 19, n. 1, p. 119-126, 2002.

TELIS-ROMERO, J.; CANTÚ-LOZANO, D.; TELIS, V. R. N.; GABAS, A. L. Thermal evaporation: representation of rise in boiling point of grapefruit juice. **Food Sci Tech Int**, v. 13, n. 3, p. 225-229, 2007.

TELIS-ROMERO, J.; TELIS, V. R. N.; GABAS, A. L.; YAMASHITA, F. Thermophysical properties of brasilian Orange juice as affected by temperature and water contente. **Journal of Food Engineering**, v. 38, n. 1, p. 27-40, 1998.

TOMAZIN JUNIOR, C. **Tecnologia para produção do óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos**. 64 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2008.

TSEN, J. H.; KING, V. A. E. Density of banana puree as a function of soluble solids concentration and temperature. **Journal of food engineering**, v. 55, p. 305-308, 2002.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ. Carlos Ricardo Soccol & Isabela Ferrari. **Bebida fermentada a base de extrato de chá e mel e seu processo de produção.** BR1020120088827, 16 abril 2012. Disponível em: <<http://nitpar.pr.gov.br/catalogo-de-patentes/patente/bebida-fermentada-a-base-de-extrato-de-cha-e-mel-e-seu-processo-de-producao/>> Acesso em: 06/01/2015.

VALENTAS, K. J.; ROTSTEIN, E.; SINGH, R. P. **Handbook of food engineering practice.** New York: CRC Press, 1997.

WESTPHALEN, D. L. **Modelagem, simulação e otimização de sistemas de evaporação.** 228 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Processos Químicos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

WESTPHALEN, D. L.; MACIEL, M. R. W. **Uso da equação de Capriste e Lozano para predição da elevação de pontos de ebulição.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 2000, Foz do Iguaçu. Anais do XIII COBEQ, 2000.

ZANOELO, E. F.; BENINCÁ, C.; RIBEIRO, E. Thermophysical properties of mate leaves: experimental determination and theoretical effect of moisture content. **Journal of Food Process Engineering**, 2010.

ZURITZ, C. A.; MUÑOZ PUNTES, E.; MATHEY, H. H.; PÉREZ, E. H.; GASCÓN, A.; RUBIO, L. A.; CARULLO, C. A.; CHERNIKOFF, R. E.; CABEZA, M. S. **Density, viscosity and coefficient of thermal expansion of clear grape juice at different soluble solid concentrations and temperatures.** Journal of Food Engineering, v.71, p. 143-149, 2005.